原子層ヘテロ構造共振器を利用した超高感度嗅覚センサーの開発

Devolopment of highly sensitive gas sensors using two-dimensional heterostructure resonators

	2221027					
00	研究代表者	東京都市大学 理工学部 電気電子通信工学科	准教授	星	裕	介

[研究の目的]

原子層材料である遷移金属ダイカルコゲナイ ド(TMD)は、その優れた電気的・機械的特 性により、ナノ機械共振器への応用が期待され ている。特に単層の場合、結晶構造に空間反転 対称性の破れがあるため圧電効果が生じると報 告されており、これを利用した機械的な共振現 象について幅広く調べられてきた。一方、六方 晶窒化ホウ素(hBN)と原子層材料のヘテロ構 造では、材料の電気的特性が大幅に改善すると 報告されており、ヘテロ構造の利用により電気 機械特性についてもその性能向上に高いポテン シャルがあると期待される。

本研究では、TMD 材料として、単層 MoS₂ を利用し、これと hBN で構成される原子層へ テロ構造を励振膜として利用した電気機械共振 器を開発し、圧電効果を利用した原子層へテロ 構造の共振現象を理解することを目的とする。 特に、電気的に原子層へテロ構造に結晶ひずみ が導入できることを実証するとともに、hBN 膜厚が原子層へテロ構造の共振周波数に与える 影響を調べる。

[研究の内容,成果]

 原子層ヘテロ構造および素子作製プロセス 作製した原子層ヘテロ構造電気機械共振器の
光学顕微鏡写真とその断面の概略図を図1に示 す。p⁺-Si 基板にゲート電圧を印加することで, 単層 TMD 中にキャリアが誘起されることで, クーロン力により hBN/単層 TMD 励振膜に面 直下向き応力が印加される。このバックゲート 電極に一定周期でパルス電圧を印加することで 励振膜を共振させることができると考えられる。 そこで,素子構造を以下の手順で作製した。ま ず,膜厚が 300 nm の酸化膜を有する p⁺-Si 基 板状に graphite を堆積し,フォトリソグラ フィと RIE エッチングによりソース・ドレイ ン電極を形成した。その後,グラファイト電極 間の酸化膜を RIE エッチングし,直径 6 µm の ピンホールを形成し,その後 Au 電極を金属蒸 着した。次に,スコッチテープを利用した機



図1 作製した試料構造の光学顕微鏡写真(上図)と 断面の概略図(下図)

- 1 -



図2 スタンプ法による原子層ヘテロ構造作製手法の概略図

械的劈開法で形成した MoS₂の単層膜と hBN の多層膜を Polydimethylesiloxane (PDMS) シート上に堆積した。次に, Polypropylenecarbonate (PPC)をスライドガラス上にレン ズ上に形成し,所望の単層 MoS₂と hBN を, 図2に示すスタンプ法を用いて連続的に積層す ることでヘテロ構造を作製した。作製したヘテ ロ構造を Si 基板上に形成したピンホールの直 上に堆積することで試料構造を作製した。

2. 原子層ヘテロ構造の圧電効果

<u>ケート電圧操作による原子層へテロ構造の変</u>形

まず、Si 基板にゲート電圧を印加すること で hBN/単層 MoS₂膜に応力が印加できること を確認するため、バックゲート電圧印加時の表 面構造観察を行った。図3(a) と3(b) に V_G =-30[V] と 30[V] のバックゲート電圧を印 加した時の原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。 $V_{\rm G} = -30[V]$ の時、ピンホール領域にて励振 膜にシワが見られるが. 図1の概略図にて示し たような架橋構造が形成できていることがわか る。この試料に対して $V_{\rm G} = 30$ [V] のバック ゲート電圧を印加することで、ピンホールの中 心部分にて励振膜が沈降していることがわかる。 また、励振膜の沈降深さのバックゲート電圧依 存性を見ると(図3(c)),ゲート電圧変化によ り連続的に励振膜深さが変化している。hBN/ 単層 MoS2膜が沈降した場合、ピンホール中心 部分において単層 MoS₂が面内方向に引っ張ら



 図 3 Si バックゲート電極に (a) V_G=-30[V]と(b) V_G
=30[V]のDCバイアスを印加した場合のhBN/単 層 MoS₂励振膜表面のAFM 像。(c) 励振膜中央部の 沈降深さのバックゲート電圧依存性



図4 hBN/単層 MoS₂ヘテロ構造を用いて作製した 素子構造の I_d - V_g 特性

れることになるため、中心部分にて局所的に結 晶歪みが導入されることが示唆される。このこ とから本素子構造では、バックゲート電圧操作 することで、ピンホール中心部の励振膜中に生 じる機械的応力を任意に制御できることを示し ている。次に、バックゲート電圧印加によって 生じる励振膜の沈降現象が励振膜と Si 基板間 のクーロン相互作用によって起こっていること を示すため、電気的特性を調べた。作製した素 子の *I*_d-*V*_g特性を図4に示す。ここで、ドレイ ン電流 *I*_dは、励振膜と接触しているグラファ イト間を流れる電流を表している。*V*_G=-30 [V]の時、ドレイン電流は殆ど流れていない が、ゲート電圧を増大させるとドレイン電流が 大きく流れることがわかる。ゲート電圧の増大 により単層 MoS2中に電子が誘起されたたこと で電流が流れていると考えられる。また、図3 (c) で見られる励振膜の沈降が起こり始める バックゲート電圧と、ドレイン電流が流れ始め るバックゲート電圧が概ね一致していることか ら, バックゲート電圧印加により誘起された キャリアと基板の間のクーロン相互作用によっ て励振膜が沈降していることが分かった。一方, この素子においてはゲート電圧が正のオン状態 におけるドレイン電流がこれまで報告されてい る、単層 MoS2のトランジスタより非常に小さ い。これは、グラファイト電極と単層 MoS2間 の接触抵抗が大きいためであると考えられ、素 子作製プロセスの改善をする必要があることが 分かる。

2.2 ゲート電圧印加による励振膜への歪み導入

次に, バックゲート電圧印加により hBN/単 層 MoS₂励振膜が沈降することで, この励振膜 中に結晶歪みが導入され, 圧電効果が生じるこ とを実証するため素子の I_d - V_d 特性を調べた。 この結果を図 5(a) に示す。バックゲート電圧 が -10[V] の時, I_d - V_d 特性は線形的に変化し ている。一方, バックゲート電圧を -2[V]に増大させると I_d - V_d 特性に整流性が現れるこ



図5 (a) hBN/単層 MoS₂へテロ構造を用いて作製した 素子構造の I_d-V_d 特性と, (b) バンド構造を用い た I_d-V_d 特性の非対称性のメカニズム

とがわかる。この原因を図5(b) に示す。ゲー ト電圧が小さく hBN/単層 MoS2膜中に結晶歪 みが導入されていない場合. ソース側・ドレイ ン側ともに、グラファイト/単層 MoS2接合が ショットキー接触であるため、接触抵抗がどち らもほぼ同程度である。一方、ゲート電圧が増 大し、hBN/単層 MoS2膜中に結晶歪みが導入 されると、単層 MoS2中にて圧電分極が生じる。 これにより、グラファイト/単層 MoS2界面近 傍に分極電荷が誘起されるため, 負の分極電荷 が誘起されるグラファイト/単層 MoS2界面の ショットキー障壁高さは増大し、正の分極電荷 が誘起される界面側ではショットキー障壁高さ が減少する。このように、ゲート電圧増大によ る結晶歪み導入により、ショットキー障壁高さ がソース電極側とドレイン電極側で異なること から、*I*₄-*V*₄特性に整流性が見られるように なったことを示している。

2.3 hBN/単層 MoS₂ヘテロ構造の圧電効果実証

hBN/MoS₂ヘテロ構造において、バックゲー ト電圧印加により MoS₂に結晶歪みが導入され ることで、単層 MoS₂の両端に接続されている グラファイト電極間に圧電効果に起因した出力 電圧が現れることを示す。バックゲート電極に 図 6(a) に示すような周波数 f=300 [Hz]、電 E $V_{G_{pulse}}=4$ [V]のパルス電圧を印加した時の グラファイトのソース側電極とドレイン側電極 にて得られる出力電圧を図 6(b) と 6(c) に示



図6 (a) バックゲート電極に印加したパルス電圧波形と,
(b) ソース側電極と(c) ドレイン側電極から得られる出力電圧波形

す。ゲート電圧の周期的な増加点において、ド レイン側では出力電圧が急峻に増加し、徐々に 0[V] に向けて減衰していく様子が見られる。 また、ソース側では出力電圧の符号が反転して いることが分かる。このような出力電圧波形が 得られるメカニズムは以下のように理解される。 図中点1においては、ゲート電圧が印加されて いないため、結晶中に歪みが印加されておらず、 グラファイト電極両端で電位差が生じていない。 点2においては、ゲート電圧が印加されること で圧電分極が生じ、ソース・ドレイン電極間に 電位差が現れる。点3においては、ソース・ド レイン電極間に生じている電位差を解消するよ うに、外部負荷を電子が流れるためソース・ド レイン電極間の電位差が減少していく。 点4で は、ゲート電圧がオフ状態となることで、ヘテ ロ構造が無歪み状態となり、 グラファイト /MoS₂界面にて蓄積されていた分極電荷が無く なるため、点2とは逆符号の出力電圧が生じる。 その後、この電位差を解消するように外部負荷



図7 (a) hBN 膜厚が 25[nm] の試料に対する共振周波数 測定結果。(b) 共振周波数の励振膜の膜厚依存性

を逆方向に電子が流れることで,点1の状態に 戻る。この現象が周期的に繰り返されることで 図6(b) や6(c)の出力電圧が得られたと考え られる。以上のことから,hBN/単層 MoS₂へ テロ構造に圧電分極が生じることを実証した。

3. ヘテロ構造の共振周波数測定

hBN 膜厚が 25[nm] の素子構造を用いて, ゲート電圧に f=10-40[MHz] のパルス電圧を 印加することで,共振周波数測定を行った。図 7(a) にその結果を示す。26[MHz] において 強度が大きく増大しておりヘテロ構造励振膜が 共振していることが分かる。今回使用したヘテ ロ構造励振膜の膜厚と同じ場合の先行研究(励 振膜が MoS₂のみ)と比較して共振周波数は2 倍程度増大していることが分かった。本研究の ような電気機械共振器を用いてガスセンサを作 製した場合,その検出感度は以下のように表さ れるため,

$$\Delta f = -\beta \cdot \frac{f_0}{2m_e} \cdot \Delta m$$

ここで、 Δf がセンサ感度、 β は定数、 m_e は 励振膜の有効質量. *△m* は分子吸着による質量 変化、foは基本共振周波数を表している。これ より、共振周波数の増大は、検出感度の向上に 大きく寄与すると期待できる。今回作製した素 子の共振周波数と励振膜の膜厚の関係を図7 (b) に示す。励振膜として MoS₂と WSe₂の二 種類を用いて同程度の hBN 膜厚を有するヘテ ロ構造を作製し、これを電気機械共振器の励振 膜として利用したところ、同程度の共振周波数 が得られ、いずれも、励振膜に MoS2多層膜を 用いた場合よりも共振周波数が高くなることが 分かった。以上より、hBN/単層 TMD ヘテロ 構造を励振膜として利用することで、ガスセン サのさらなる検出感度増大に向けて高いポテン シャルがあることを示した。

4. まとめ

励振膜として hBN/単層 TMD ヘテロを利用 した電気機械共振器を開発した。バックゲート 電圧操作により、ヘテロ構造に圧電効果によっ て生じる出力電圧の検出に成功した。また、ヘ テロ構造励振膜の共振周波数は、ヘテロ構造を 利用しない場合と比較して2倍程度増大するこ とが分かった。hBN 膜厚を増大させることで、 さらに共振周波数が増大する可能性がある。本 研究で作製したヘテロ構造電気機械共振器が, ガスセンサの超高感度化に向けて高いポテン シャルがあることを示した。

[成果の発表, 論文など]

• Y. Hoshi et al., International Conference on Solid State Devices and Materials, Chiba, Sep. 2022.