

動作中の MoS_2 薄膜トランジスタの電子スピン状態を解明 ～磁性を活用した次世代半導体材料の開発に貢献～

原子層1層から数層の厚みしかない平面状（2次元）の物質や結晶を原子層物質と呼びます。その構造に由来する、従来の材料にない性質を示すことから大きな注目を集めています。炭素原子が六角形の格子状に連なったグラフェンの発見をきっかけに、この分野の研究が爆発的に進みました。その中でも現在、高い関心を集めているのが遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる原子層物質で、次世代の半導体材料として期待されています。更なる高性能化や応用には、電子が持つスピンという性質の状態を原子レベルのミクロな観点で知る必要がありますが、これまでは解明されていませんでした。

本研究では、電子スピン共鳴を活用し、従来の手法では困難だった遷移金属ダイカルコゲナイドの電子スピン状態を原子レベルで解明することに成功しました。独自に開発したトランジスタの構造を活用し、トランジスタ動作時に電子スピン共鳴を計測する、世界初開発の測定手法を用いた成果です。

具体的には、代表的な遷移金属ダイカルコゲナイドである MoS_2 （二硫化モリブデン）を用いて作製した薄膜トランジスタが動作している状態で、3種類の電子スピン共鳴の信号を検出しました。信号の温度依存性などを調べ、理論計算も駆使して電子スピン状態を解析し、3種類の信号がそれぞれ、伝導電子、 MoS_2 中のS原子空孔、 MoS_2 中の MoS_6 原子空孔に由来することを明らかにしました。また、従来の典型的な原子層物質グラフェンとは異なるスピン散乱機構が生じていることも分かりました。

本研究チームが開発した手法を活用すれば、次世代半導体材料となることが期待される原子層物質の動作機構について、これまでにない原子レベルの情報を提供することが可能となります。

今後、本手法で得られた原子レベルの情報を基にすることで、更なる高性能トランジスタの開発や磁性を活用した新たな半導体開発などが進むと期待されます。

研究代表者

筑波大学 数理物質系/エネルギー物質科学研究センター

丸本 一弘 准教授

研究の背景

原子層物質は厚さが原子層 1 層から数層分しかない平面状の物質や結晶で、その構造に由来する新しい性質を示すため、注目されています。原子層物質はグラフェンをきっかけに研究が爆発的に進みました。その中でも、いま高い関心を集めている原子層物質が遷移金属ダイカルコゲナイド^{注1)}です。図 1 に示すように、代表的なものとして MoS₂ (二硫化モリブデン) が知られています。

遷移金属ダイカルコゲナイドは高性能な半導体材料であり、その独特な結晶構造に由来する豊富な機能を持ちます。例えば、電子が移動しやすい、柔軟性がある、円偏光発光を示すなどの性質があります。このため、次世代の半導体材料として盛んに研究されています。従来の典型的な原子層物質であるグラフェンとは異なり、バンドギャップを持つ半導体であることから、高いオンオフ比を持つ薄膜デバイスへの応用が期待されています。正と負のイオンからなるイオン液体などをトランジスタ構造の絶縁層に用いることで、高濃度の電荷キャリア^{注2)}を遷移金属ダイカルコゲナイドに生成し、それによる超伝導なども報告されています。

遷移金属ダイカルコゲナイドの電子スピン^{注3)}の状態の研究は、材料の基礎的な理解を深めるだけでなく、磁性を活用した新たな半導体開発などにとっても重要な課題です。これまで材料の電子スピン状態の研究については、電子スピン共鳴^{注4)}などを用いた実験研究や理論研究が行われてきました。しかし、実際にデバイス構造を持たせ、その動作時に電子スピン状態がどうなるのかは、従来の実験手法では研究できませんでした。このため、デバイスにおける電荷キャリアと原子空孔^{注5)}の電子スピン状態は、応用上重要にも関わらず、微視的な観点からの解明がなされていませんでした。

研究内容と成果

本研究では、従来の実験手法では困難であった、デバイス構造における遷移金属ダイカルコゲナイドの電子スピン状態を原子レベルで解明することに成功しました。典型的な遷移金属ダイカルコゲナイドである MoS₂ を用いて研究を行っています。

電子スピン共鳴は材料を非破壊、高感度かつ高精度に研究できます。電子スピン測定用に独自に開発したトランジスタの構造を生かし、電子スピン共鳴とデバイス性能を同時に計測する、世界で初めて開発した測定手法を用いました。その独自のトランジスタの構造を図 2 に示します。

電子スピン共鳴を活用し、トランジスタが動作している状態で、遷移金属ダイカルコゲナイド MoS₂ の伝導電子や原子空孔に由来する電子スピン状態の変化を原子レベルで直接的に捉えました。図 3 にトランジスタ動作下で測定された MoS₂ 薄膜トランジスタの電子スピン共鳴のデータから得られた、スピン磁化率^{注6)}と g 因子^{注7)}の温度依存性を示します。電子スピン共鳴では、電子の持つ自転の自由度 (スピン) を用いた磁気共鳴現象による電磁波 (マイクロ波) の吸収を測定しています。信号を 2 回積分して標準試料と比較することで、トランジスタ中の電子スピンの由来するスピン磁化率が算出できます。また、信号の共鳴磁場から、物質のスピン・軌道相互作用^{注8)}を反映する g 因子が算出できます。

図 3 に示すように、異なる挙動を示す電子スピン状態が 3 種類あることが分かりました。スピン磁化率の温度依存性や、理論計算から求めた g 因子と比較することにより、3 種類の信号の起源はそれぞれ、伝導電子 (Signal A)、MoS₂ 中の S 原子空孔 (Signal B)、MoS₂ 中の MoS₆ 原子空孔 (Signal C) であることを明らかにしました。

また、電子スピン共鳴の信号のゲート電圧依存性を調べることで、従来の典型的な 2 次元導体グラフェンと比較して、異なるスピン散乱機構が生じていることも分かりました。グラフェンの場合は、正と負の両極性の電界下で電子スピン消失が生じているのに対し、遷移金属ダイカルコゲナイド MoS₂ ではこの電子スピン消失はなく、電界下においても電荷キャリアにスピン散乱効果を与えます。この効果は、遷

遷移金属ダイカルコゲナイド MoS_2 の電子の移動のしやすさが、グラフェンの場合よりも低くなることに寄与していると考えられます。

本研究チームはこれまで、電子スピン共鳴を用いた電子デバイスの評価手法を有機トランジスタなどに適用して研究を行ってきました。本研究は、この手法を次世代半導体である遷移金属ダイカルコゲナイドを用いた無機トランジスタに適用した初めての研究例になります。

今後の展開

本研究チームの開発した手法により、トランジスタの性能の向上に必要な、これまでにない情報を提供することが可能となりました。トランジスタ動作機構に関連するトランジスタ内部の原子レベルでの情報です。本手法は他のトランジスタの研究にも有用であると考えられます。今後、本手法で得られた原子レベルの情報を基にデバイスの開発を進めることで、低コストで高性能かつ、新機能を持つデバイスの製品開発を効率よく推進できると期待されます。このような新機能デバイスの開発は、イノベーションにもつながると考えられます。

参考図

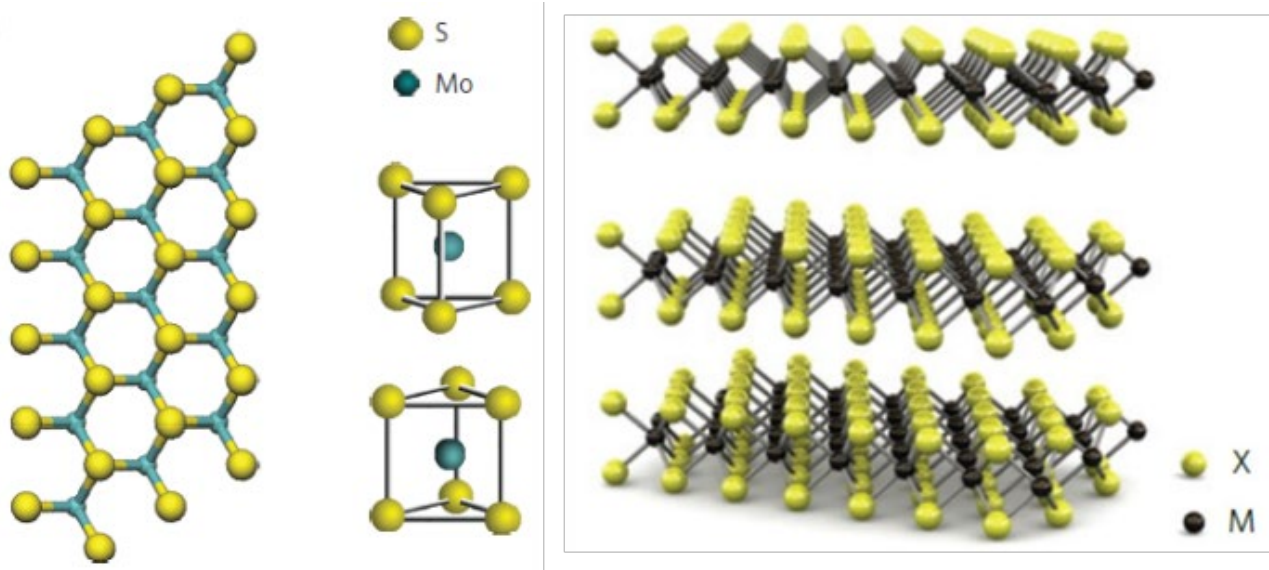


図1 遷移金属ダイカルコゲナイド MoS_2 の結晶構造

原子層の真ん中にモリブデン (Mo) があり、それを上下に挟むように硫黄 (S) が配置しています (中央図)。左図は MoS_2 原子層面を上から見た図です。右図は遷移金属ダイカルコゲナイド MX_2 の原子層が層状に重なった構造を示します。M は Mo などの遷移金属、X は S などのカルコゲンを表します。

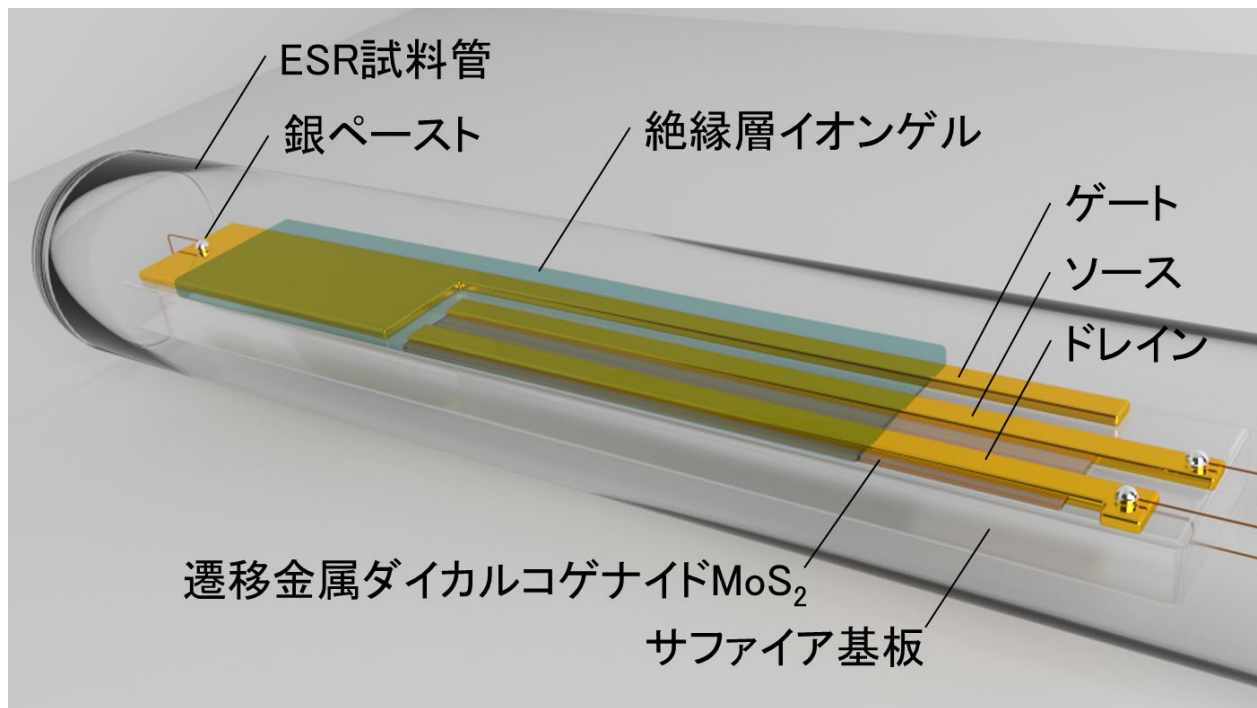


図2 本研究に用いた電子スピン測定用の遷移金属ダイカルコゲナイド MoS_2 トランジスタの構造

高感度かつ高精度な電子スピン共鳴 (ESR) の測定を行うため、非磁性のプラスチック基板とサファイア基板を用い、銅線の配線の位置を工夫し、長方形のトランジスタ構造を採用しています。電子スピン共鳴の測定に用いられる試料管の内径は 3.5 mm であり、その試料管に挿入可能なサイズとなっています。この試料管を電子スピン共鳴装置の空洞共振器に挿入して、測定を行っています。

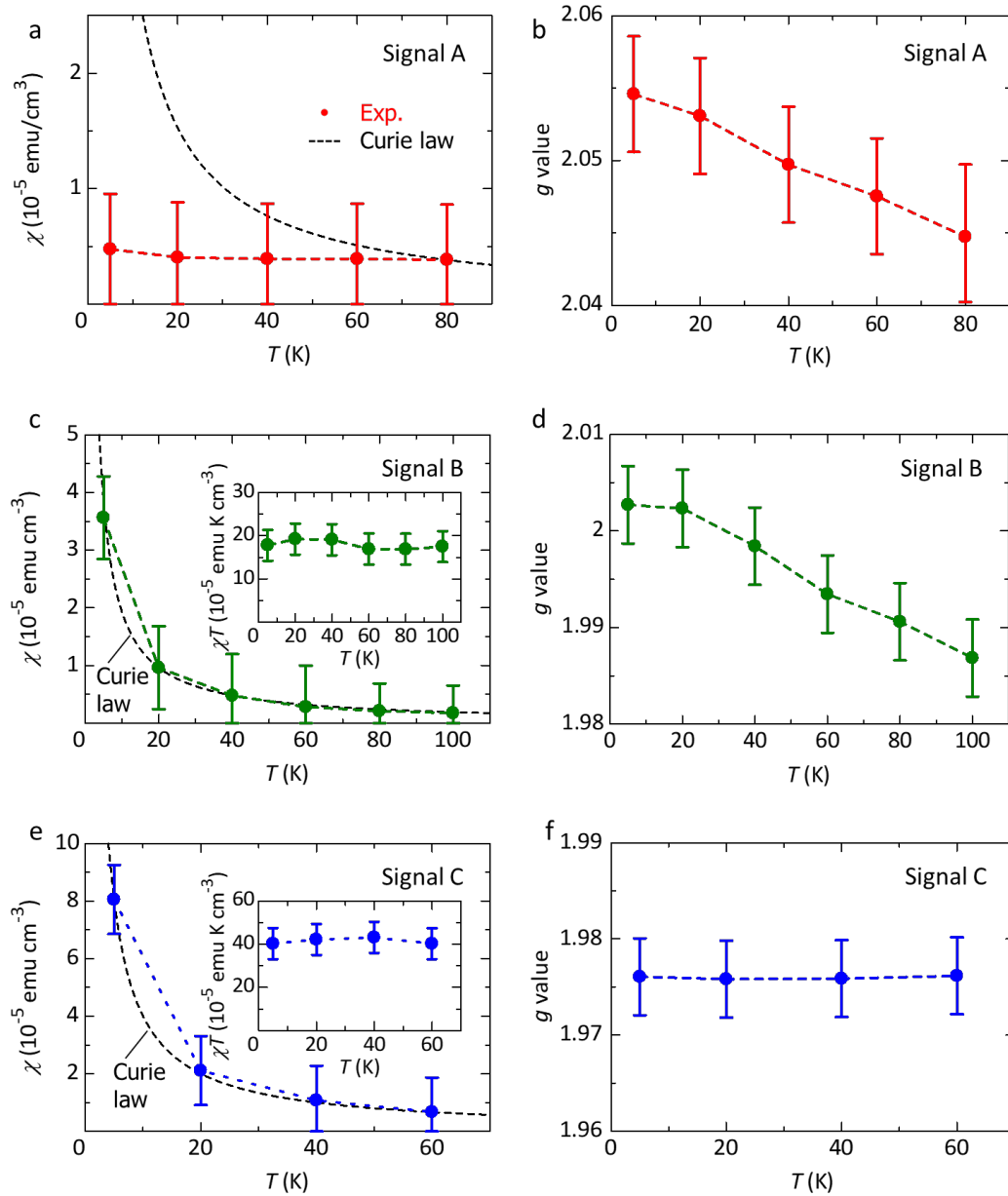


図3 遷移金属ダイカルコゲナイド MoS₂ トランジスタの電子スピン共鳴のデータ

(a)、(c)、(e)のデータは、伝導電子 (Signal A)、MoS₂中の S 原子空孔 (Signal B)、MoS₂中の MoS₆ 原子空孔 (Signal C) のスピン磁化率 (χ) の温度 (T) 依存性を示します。(b)、(d)、(f)のデータは、伝導電子 (Signal A)、MoS₂中の S 原子空孔 (Signal B)、MoS₂中の MoS₆ 原子空孔 (Signal C) の g 因子 (g value) の温度 (T) 依存性を示します。それぞれ異なる挙動を示すことから、異なる起源に由来した電子スピン状態であることが分かります。

用語解説

注1) 遷移金属ダイカルコゲナイド

周期表で第3族元素から第11族元素の間に存在する金属元素の遷移金属(M)と第16族元素のカルコゲン(X)で構成される MX_2 の組成式で表される原子層物質。遷移金属のモリブデン(Mo)原子などでは、電子が最外殻に配置されず、内側のd軌道などに配置されている。カルコゲンには硫黄(S)などの元素が含まれる。

注2) 電荷キャリア

電荷を運ぶ担い手(担体、キャリア)。電荷を運ぶ自由な粒子を指し、特に電気伝導体における電流を担う粒子を指す。

注3) 電子スピン

電子の持つ自転の自由度のこと。電子が持つ磁性の起源となる。

注4) 電子スピン共鳴

電子スピンの磁場と電磁波を加えた場合に生じる磁気共鳴現象のこと。核スピンを用いた核磁気共鳴(NMR)の電子版。電子スピンの存在する場合、その電子スピンの磁場を加えて電子エネルギーを分裂させ、その分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波(マイクロ波)が吸収される現象を利用する。

注5) 原子空孔

結晶の格子点で、原子があるべきところなのに原子が存在しないところを指す。

注6) スピン磁化率

電子スピンを持つ物質の磁化の起こりやすさを示す。

注7) g 因子

電子スピン共鳴の信号の共鳴磁場から求められる。物質のスピン・軌道相互作用(注8)を反映し、物質の電子スピンの状態を同定できる。

注8) スピン・軌道相互作用

電子のスピン磁性と、電子の軌道角運動量の磁性との磁気的な相互作用を示す。

研究資金

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業(PRESTO)、科研費、日立財団、御器谷科学技術財団、双葉電子記念財団、JST 戦略的創造研究推進事業(ALCA)、筑波大学リサーチユニット強化事業、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Spin-states in MoS_2 thin-film transistors distinguished by operando electron spin resonance.

(オペランド電子スピン共鳴より識別された MoS_2 薄膜トランジスタのスピン状態)

【著者名】 Naho Tsunetomo¹, Shohei Iguchi¹, Małgorzata Wierzbowska², Akiko Ueda³, Yousang Won¹, Sinae Heo⁴, Yesul Jeong⁴, Yutaka Wakayama⁴, Kazuhiro Marumoto^{1,5}

¹Division of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warsaw, Poland

³Research Center for Emerging Computing Technologies (Affiliation at the time of submission: Spintronics Research Center), National Institute of Advanced Industrial

Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

⁴International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

⁵Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

常友 菜穂¹、井口 翔平¹、Małgorzata Wierzbowska²、植田 暁子³、Yousang Won¹、Sinae Heo⁴、Yesul Jeong⁴、若山 裕⁴、丸本 一弘^{1,5}

¹筑波大学 数理物質系

²ポーランド科学アカデミー 高圧物理研究所

³産業技術総合研究所 新原理コンピューティング研究センター（論文投稿時：スピントロニクス研究センター）

⁴物質・材料研究機構（NIMS） 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）

⁵筑波大学 エネルギー物質科学研究センター（TREMS）

【掲載誌】 Communications Materials

【掲載日】 2021年3月5日

【DOI】 10.1038/s43246-021-00129-y

問合わせ先

【研究に関すること】

丸本 一弘（まるもと かずひろ）

筑波大学 数理物質系 准教授

URL: http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~marumoto_lab/index.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp