

層状カルコゲナイドが拓く 電子デバイス材料の新展開

齊藤雄太¹⁾ 畑山祥吾²⁾ 張文馨³⁾
岡田直也³⁾ 入沢寿史⁴⁾

1. はじめに

近年の半導体デバイスの発展はとどまるところを知らず、スマートフォンやパソコンが年々高性能化していることは誰もが実感していることである。周知のように、半導体デバイスの性能向上はSiの微細化によるところが大きいが、ロジック半導体と呼ばれる演算を行う素子に使われるトランジスタは、現行のデバイス構造では物理的な限界に到達することがわかっており、新構造・新原理のデバイス開発が世界中で行われている。その中でも、材料、特に微細化しても性能が劣化しない2次元層状物質が注目を集めている⁽¹⁾。ここでいう層状物質とは、面内方向に共有結合やイオン結合した原子単一または複数原子により構成された層を1ユニット(単層)とし、それら単層が弱いファンデルワールス(van der Waals: vdW)力によって結びついている材料群を指す。最も有名な例として知られるのが、層状物質グラファイトの単層であるグラフェンである⁽²⁾。また、組成MX₂(M:遷移金属, X:カルコゲン, S, Se, Te)で表されるTMDC(Transition metal dichalcogenide, 遷移金属ダイカルコゲナイド)も代表的な層状物質であり、5 nm以下の極薄でもチャンネルを形成できることから、Siを超える次世代のFET(Field effect transistor, 電界効果トランジスタ)用材料として期待されている⁽³⁾。

著者らはこれまで、相変化メモリと呼ばれる次世代不揮発性メモリ向けの材料研究を行ってきた。相変化メモリに使

われる相変化材料は、Teを主成分とするカルコゲナイド系(GeTeやSb₂Te₃, Ge₂Sb₂Te₅等)で、アモルファス相と結晶相をジュール加熱によって可逆的に相変化でき、相による電気抵抗の違いで情報を記録する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。カルコゲナイドの中には層状結晶構造を示すものが多く存在するが、通常、相変化メモリにおけるカルコゲナイドの結晶相は無配向な多結晶薄膜であった。著者らは、高い配向性、すなわち各層(またはvdWギャップ)が基板表面に対して平行に形成されるような成膜技術を開発し、不揮発性メモリの低消費電力化を実現してきた⁽⁶⁾。一方で、このような配向したカルコゲナイド薄膜は、不揮発性メモリとは異なる電子デバイス応用例があることを最近見出し、また、アモルファスを結晶化させるという手法を駆使することで、準安定な層状物質を作製することも明らかにしてきた。本記事では、著者らが最近取り組んでいる一連の層状カルコゲナイド材料と、デバイス応用を見据えた研究について紹介する。なお、この度は村上奨励賞という名誉ある賞を授与いただき、また本記事執筆の機会を頂戴できたこと、大変光栄に思うとともに、関係者各位に御礼申し上げます。

2. X₂Te₃化合物薄膜の層状成膜

Sb₂Te₃は空間群166の三方晶系の結晶構造を有し、…Te-Sb-Te-Sb-Te…(-は共有結合, …はvdW結合)の5原子層の1ユニットがvdW力によって弱く結びついた層状物質である⁽⁷⁾。Sb₂Te₃は様々な応用があり、相変化材料以外にも

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所デバイス技術研究部門；

1)研究グループ長 2)研究員 3)主任研究員 4)上級主任研究員(〒305-8568 つくば市梅園1-1-1)

Recent Development of Layered Chalcogenides for Electronic Device Applications; Yuta Saito, Shogo Hatayama, Wen-Hsin Chang, Naoya Okada and Toshifumi Irisawa (Device Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: layered chalcogenides, transition metal dichalcogenides (TMDCs), Sb₂Te₃, GeTe₂, van der Waals contact, amorphous, crystallization, field effect transistor (FET), electronic devices

2023年6月12日受理[doi:10.2320/materia.62.520]

熱電材料としても広く知られている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。熱電材料はバルクで用いられることが多く、また相変化メモリでは、多結晶薄膜の Sb_2Te_3 が重要な構成化合物として用いられている。著者はこれまで、スパッタリング法による層状構造を生かした高配向成膜の研究を進めてきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。図1(a)はスパッタ Sb_2Te_3 薄膜の断面 TEM (Transmission electron microscopy, 透過電子顕微鏡) 像である⁽¹¹⁾。水平方向に走る黒い線が vdW ギャップと呼ばれる空隙で、5原子層ごとの単位層が周期的に面直方向に配列していることがわかる。図1(b)は HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning TEM, 走査透過電子顕微鏡法の円環状検出器による暗視野法) 像と EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線組成分析法) による元素マッピングである。Te-Sb-Te-Sb-Te の5原子層とともに、やや距離の離れた Te...Te の vdW ギャップが明瞭に観察されている。成膜手法の詳細は過去の論文に譲るが⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、開発した方法によって様々な下地材料や基板への高配向層状薄膜の成膜が可能となった。

Bi_2Te_3 は Sb_2Te_3 と同じ結晶構造を有し、格子定数も非常に近いことから Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 擬二元系は全率固溶系の状態図となる⁽¹²⁾。図2(a)左に示すように、Sb と Bi は擬二元

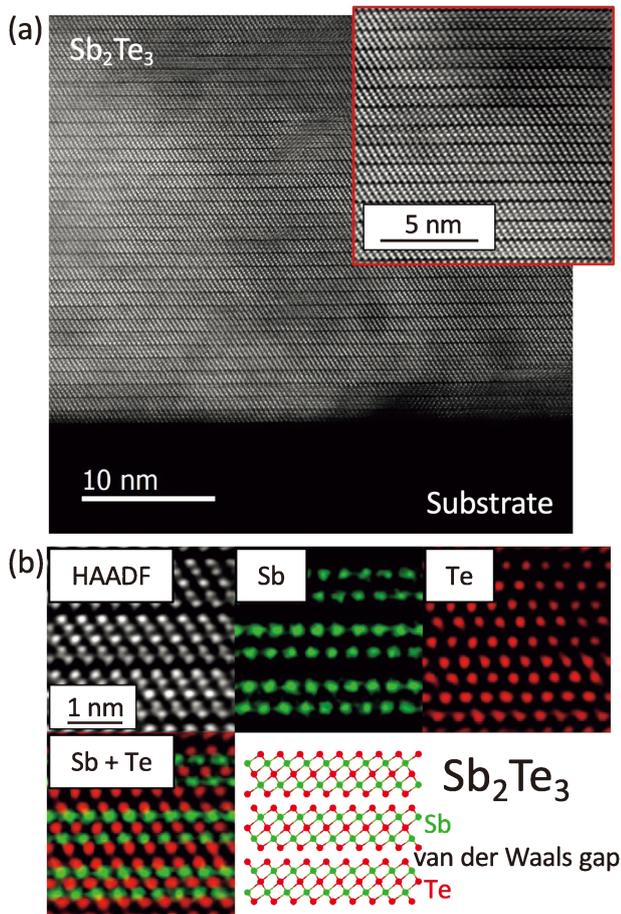


図1 (a) スパッタ法により高配向成膜した Sb_2Te_3 薄膜の断面 TEM 組織。(b) HAADF による拡大組織と STEM-EDX マッピング。(11)から許可を得て転載。

合金では不規則配置(化学的無秩序)となってカチオンサイトを占有し、Te は常にアニオンサイトを占める。このような擬二元組成の高配向薄膜を、Sb-Te と Bi-Te のそれぞれの二元合金ターゲットの同時スパッタにより成膜した結果を図2(a)右に示す⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。 $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ の組成 $x = \text{Bi}/(\text{Bi} + \text{Sb})$ (%) によらず、 c 軸に垂直な $00l$ ($l = 3n$, n は整数) 面のピークのみが観察された。また、組成によるピークシフトも確認でき、合金化による格子定数の変化を反映していることがわかる。図2(b)は作製した擬二元合金薄膜の電気抵抗率、ホール移動度、キャリア濃度の組成依存性である⁽¹⁴⁾。電気抵抗率は Bi 濃度とともに増加するが、65%程度で最大となり、その後は Bi_2Te_3 に向けて減少した。キャリア濃度は逆の傾向を示し、 Sb_2Te_3 が最も高く、Bi 65%で最小値を取りその後は再び増加している。移動度も低 Bi 濃度では同様の傾向を示すが、Bi 65%付近で一時的に最も大き

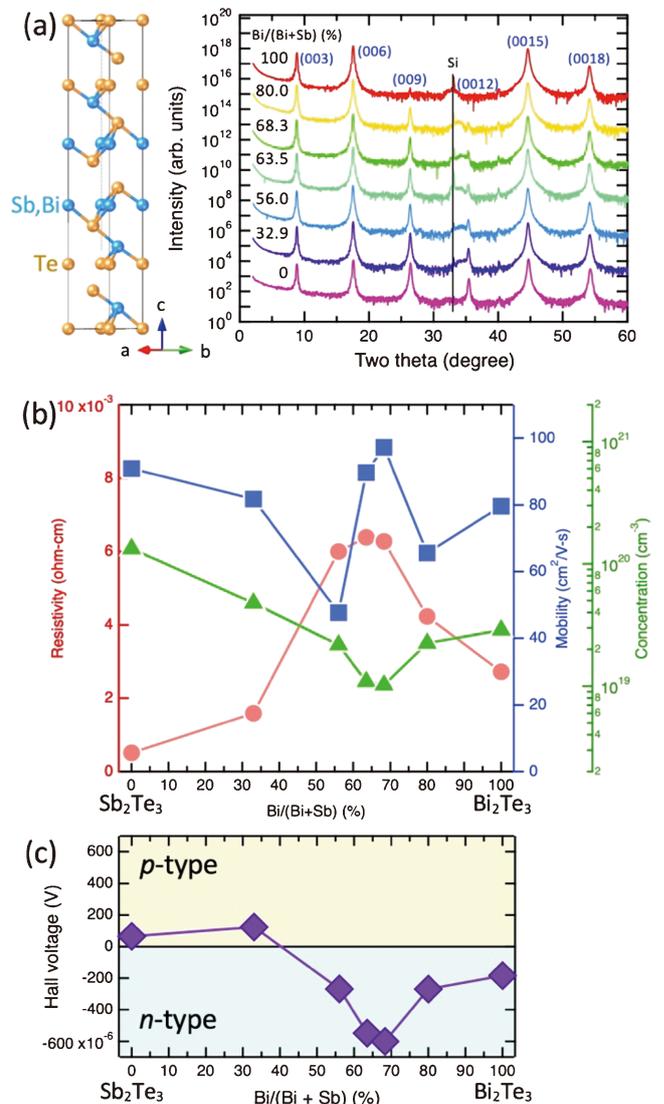


図2 (a) $(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{Te}_3$ の結晶構造と XRD の組成依存性。(b) 電気抵抗率、移動度、キャリア濃度の組成依存性。(c) ホール起電力の組成依存性。(14)から許可を得て転載。

くなっておりキャリア濃度と逆の傾向を示した. 図 2(c)はホール電圧の組成依存性であるが, Bi 低濃度ではホール電圧の符号が正, すなわち正孔が多数キャリアの p 型半導体であることがわかる. ここで, Sb と Bi は同じ第15族元素であり, Sb_2Te_3 も Bi_2Te_3 もバンド構造としては似た特徴を有している. 一方で, Sb_2Te_3 では Sb のアンチサイト (Sb'_{Te}), Bi_2Te_3 では Te のアンチサイト (Te'_{Bi})の熱力学的な形成エネルギーが低く, 点欠陥を生じやすい. これらはそれぞれアクセプター, ドナーとなるため, Sb_2Te_3 は p 型, Bi_2Te_3 は n 型の半導体になりやすいことが知られている⁽¹⁵⁾. つまり, 図 2(b)において, 正孔が主体であった Sb_2Te_3 に Bi を添加することで, 電子のキャリアが増え, 電子と正孔が相殺することでキャリア濃度が1桁程度減少したと考えられる. これは, フェルミレベルが価電子帯近傍にある Sb_2Te_3 から, Bi 添加によって伝導帯近傍までシフトしたと言い換えることもできる. 実際, 両物質はトポジカル絶縁体としても知られるが⁽¹⁶⁾, ディラックコーンと呼ばれる表面電子状態とフェルミレベルの相対位置が $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ の組成によって変化することが報告されている⁽¹⁷⁾. このような高配向構造を保ったままの電気特性の変調は様々な応用の可能性を秘めていると考えられる. 特に, トポジカル絶縁体の表面には純スピン流が流れていることから, 無損失なトランジスタの実現が期待される⁽¹⁸⁾.

3. vdW コンタクト

上述の高配向成膜した Sb_2Te_3 薄膜を次世代トランジスタのコンタクト電極に応用した例を紹介する. 2次元層状物質の電子デバイス応用において最も期待されているものの一つが, 原子層厚の半導体チャネルを有するトランジスタである. MoS_2 に代表される TMDC は, 極薄膜 ($\leq 5 \text{ nm}$) においても移動度が低下しないため, 既存の Si を凌駕するポテンシャルを秘めている⁽¹⁹⁾. 一方で, 実用化までの課題は山積しており, その一つがソースやドレインといった金属電極とのコンタクト抵抗が高いことである⁽²⁰⁾. トランジスタにおいて, 微細化すればするほど全体に占めるコンタクト抵抗の比率が大きくなり, オン電流が不十分になるという問題があ

る⁽²¹⁾. Si の場合は, 金属電極と反応させることでシリサイドを形成させたり, 電極成膜箇所をハイドロプにしたりといった手法がとられていたが, 原子層厚の2次元物質ではそのような方法が適用できない. 最近, 半金属である Bi を電極として使うことで, コンタクト抵抗を大幅に減少させることができるという報告があった⁽²²⁾. 通常の金属はフェルミレベルの状態密度が大きく, それが半導体である MoS_2 側のフェルミレベルピンングに影響を与えるが, 電極の状態密度を低減させることでピンングの影響を最小限にできるためと考えられている. 著者らは, 2で紹介したように Sb_2Te_3 や Bi_2Te_3 の高配向成膜の研究を行っていた. これらは半金属ではないが, ナローギャップ半導体であり, 実際, 10^{19} – 10^{20} cm^{-3} 程度のキャリア濃度を有するため, 電気的には縮退半導体的な振る舞いを示す. そのため, フェルミレベルにおける状態密度, という観点からも半金属に近い性質を示すと考えた. また, 図 1 に示したように, スパッタ法によって高い配向性を持たせた結晶膜の成長技術を確立していたが, MoS_2 との異種層状物質同士の界面はお互いが vdW ギャップを形成しているため, いわゆる半導体/金属界面に見られる欠陥由来のコンタクト抵抗の上昇は防げると期待した. 化学気相蒸着 (CVD) 法によって成膜した単層 MoS_2 と⁽²³⁾, その上にスパッタ成膜した Sb_2Te_3 の断面 TEM 組織を図 3(a) に示す⁽²⁴⁾. Sb_2Te_3 薄膜は Si 基板等に成膜した時と同じように, vdW ギャップが基板表面に平行に配列している, すなわち高い配向性を有していることがわかる. MoS_2 層との界面の拡大組織について [210] 方向と [110] 方向から観察した結果を図 3(b), 図 3(c) にそれぞれ示す. 図 3(b) の角度では, Sb_2Te_3 は Sb と Te が面直方向に一直線に並んだ配列として観察される. MoS_2 も S–Mo–S が真っ直ぐに並んでいることがわかる. また, 図 3(c) では, Sb と Te がいわゆる最密充填における A–B–C–A–B の並びで観察され, MoS_2 は A–B–A のスタッキングとなっている. Sb_2Te_3 の x 軸方向の格子定数 a は 4.26 \AA (0.426 nm), MoS_2 は 3.16 \AA (0.316 nm) であり, どちらも底面は 6 回対称である. そのため, Sb_2Te_3 は 3 倍, MoS_2 は 4 倍周期ごとにそれぞれの終端カルコゲンである Te と S の位置が一致することになる. 通常の三次元的に結合した化合物半導体のエピタキシャル成長で

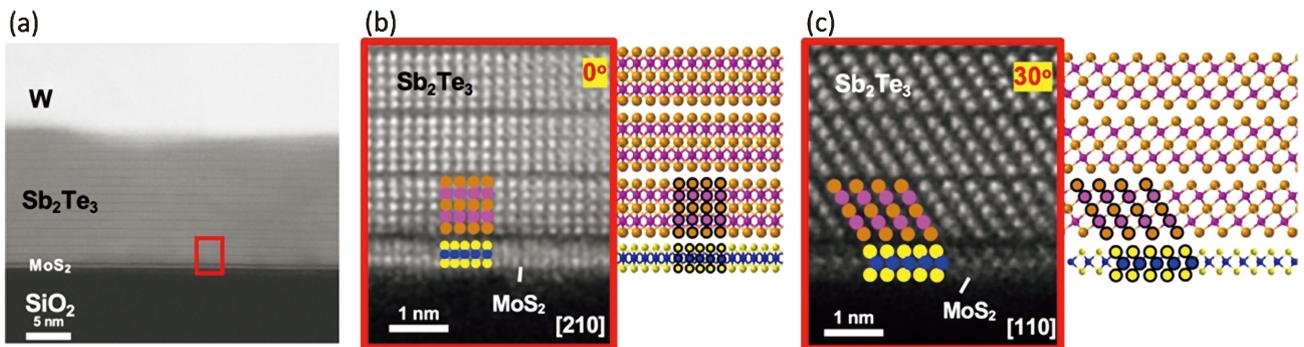


図 3 (a) 単層 MoS_2 上にスパッタ成膜した Sb_2Te_3 の断面 TEM 組織. (b) [210] 方向と (c) [110] 方向から観察した $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 界面の拡大組織と原子モデル. (24) から許可を得て転載.

あれば、このような格子ミスマッチは歪みや欠陥を生じさせる原因となりうるが、 Sb_2Te_3 や MoS_2 といった層状物質では、異種物質界面間における相互作用が vdW 力と非常に弱いいため、お互いの格子定数に左右されないヘテロ構造の形成が可能となる⁽²⁵⁾。

実際に作製したトランジスタデバイスの模式図を図 4(a) に示す。チャンネルとして単層の MoS_2 を熱酸化 SiO_2 つき Si 基板上に形成した。ソース、ドレインの電極として Sb_2Te_3 (20 nm), W (30 nm) を大気解放せずに連続成膜した。ゲート電極としては Si 基板裏面から Au 膜を成膜し、バックゲート型の構造を採用した。図 4(b) にソース-ドレイン間の電流 (I_D) とゲート電圧 (V_G) の関係を示す。なお、チャンネル長は $5 \mu\text{m}$ 、ソース-ドレイン間の印加電圧 (V_D) は 50 mV である。また、一般的に使われる Ni や W といった金属電極の結果も比較している。電極材料にかかわらず、 V_G が正の時に I_D がオンになることから、nFET としての特性を示していることがわかる。これは MoS_2 が n 型の伝導を示すためであり、文献とも一致する⁽¹⁹⁾。注目すべきは、 Sb_2Te_3 電極のデバイスにおいてオン電流の値が Ni に比べて 3 倍程度、W と比較して 15 倍程度上昇していることである。このようなオン電流の向上は金属/半導体間のコンタクト抵抗の低減が大きな要因であると考えた。実際にコンタクト抵抗の値を算出した結果、これまで報告のある半金属電極とも遜色がない低さを示すことがわかった。また、半金属電極として報告のある Bi は融点が 271°C と半導体プロセスに必要とされる 400°C に満たない。一方で、 Sb_2Te_3 の融点は 618°C に達するため、低コンタクト抵抗、高耐熱性が期待できる新規電極材料となりうると考えている。低コンタクト抵抗の起源について、バンドアライメントの観点で考察する。図 4(c) に示すように、 MoS_2 の伝導帯端のエネルギーと Sb_2Te_3 の仕事関数の値は非常に近いことがわかる⁽²²⁾⁽²⁶⁾。TMDC もフェルミレベルピニングが大きい半導体であることは理論計算によって報告されているが⁽²⁷⁾、図 3 で示したように、形成した vdW 界面において欠陥等が少なく、それによりフェルミレベルピニングの影響が小さくなっていると仮定すると、こ

のようなバンドアライメントは nFET にとっては理想的な関係であり、ショットキー障壁を最大限に抑制した特性が期待される。今後は界面の電子状態についても計測、理論計算の双方から詳細に検討していく。また、実際にロジックデバイスとして応用するには、p 型のチャンネル材料も不可欠となるため、今後は pFET の二次元層状物質とともに、それに最適なコンタクト電極材料の探索が重要になると考えている⁽²⁸⁾。

4. 準安定層状カルコゲナイド半導体

最後に、著者らが最近見出した準安定層状カルコゲナイド半導体について紹介する。図 5(a) は Ge-Te の二元系状態図である⁽²⁹⁾。この二元系では組成比 1:1 の GeTe が安定化合物であり、GeTe と Te は共晶型の状態図となっている。スパッタ成膜によって作製されるアモルファス相は、非化学量論化合物でも広範な組成範囲にわたって準安定的に形成できる。Ge₃₃Te₆₇ という 1:2 比のアモルファス薄膜を Si 基板上に成膜し、異なる温度で熱処理した試料の XRD (X-ray diffraction, X 線回折) 結果を図 5(b) に示す⁽³⁰⁾。成膜まま (as-depo.) から 220°C 熱処理までは回折ピークが見られずアモルファス相であることがわかる。 230°C になると 4 本のピークが観察され、 240°C でさらに強度が強くなった。 250°C になると強度は大きく減少し、新たに GeTe と Te の結晶由来のピークが現れた。 260°C 以上では GeTe と Te のみが存在し、これは図 5(a) の状態図から予想される二相共存に対応している。この 240°C 前後で観察されているピークが準安定結晶相である GeTe₂ 由来のピークである。図 5(b) の各 XRD パターンの強度は規格化していないため、GeTe₂ のピーク強度が安定相である GeTe と Te に比べて著しく高いことは注目すべき点である。後述するように、これは GeTe₂ が層状物質であり、かつ、これまで出てきた Sb_2Te_3 等と同様に vdW ギャップが基板に平行に形成した高配向膜になっていることに起因する。なお、GeTe₂ 自体は 30 年以上前に日本の研究者によって存在が確認されていたが、当時は

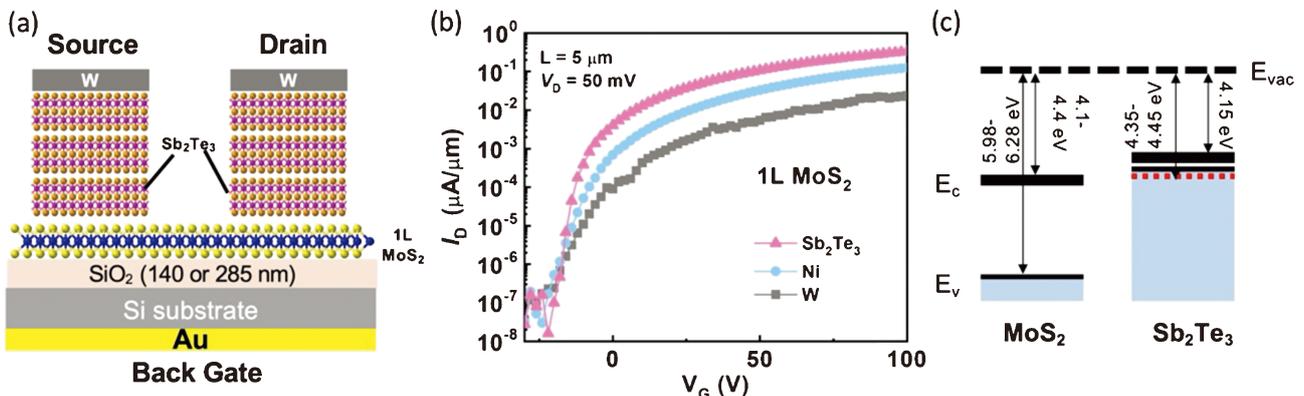


図 4 (a) Sb_2Te_3 をソース、ドレイン電極に用いた単層 MoS_2 トランジスタデバイスの断面模式図。(b) I_D - V_G 特性の電極材料依存性。(c) MoS_2 と Sb_2Te_3 のバンドアライメント。(24) から許可を得て転載。

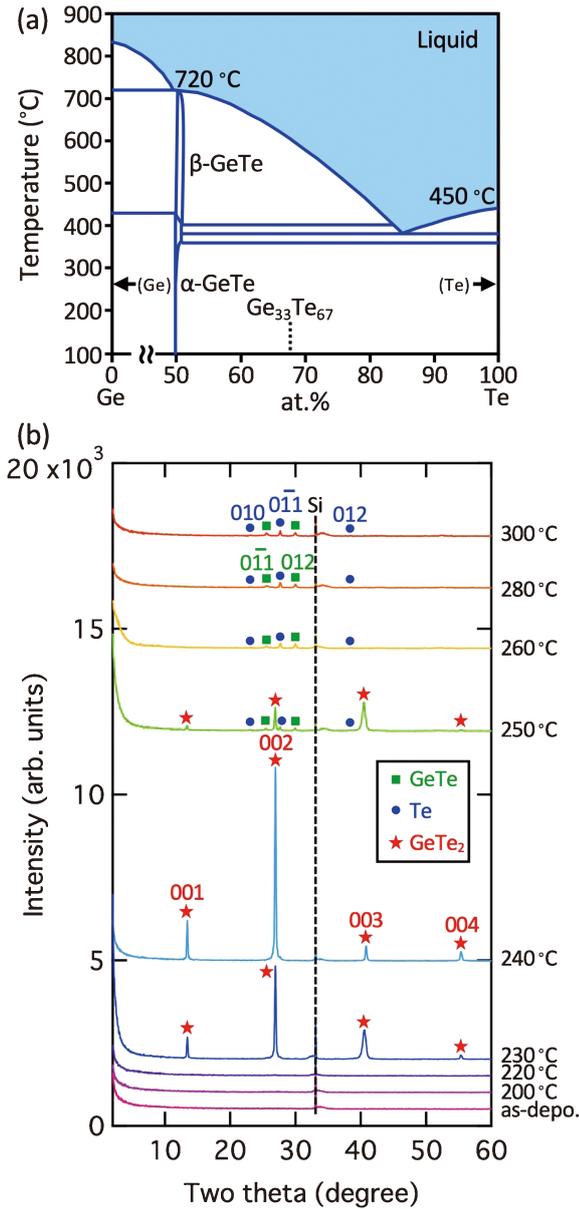


図5 (a) Ge-Te 二元系状態図. (b) $\text{Ge}_{33}\text{Te}_{67}$ 薄膜の XRD の加熱温度依存性. (30)から許可を得て転載.

SiO_2 と同じ結晶構造であると考えられており、本研究のような層状物質や半導体デバイスとしての研究は行われてこなかった⁽³¹⁾⁽³²⁾.

このように作製した GeTe_2 薄膜の断面 TEM 組織を図 6 (a) に示す. 層状構造に由来する等間隔のモアレ模様が基板に平行に観察されていることがわかる. 膜厚は 50 nm であるが、基板直上から膜表面まで一つの結晶粒であることがわかった. このような高配向組織が高い XRD 強度に繋がっていると考えられる. HAADF-STEM 像を図 6 (b) に示すが、面直方向で三原子ごとに黒い線(原子が存在しない空間)が明瞭に見られ、これが vdW ギャップに対応する. 図 6 (c) と (d) は HAADF-STEM 像と対応する EDX マッピング結果である. vdW ギャップの上下はどちらも Te 原子層であり、その間に Ge が挟まれたような、 $\cdots\text{Te-Ge-Te}\cdots$ (は共

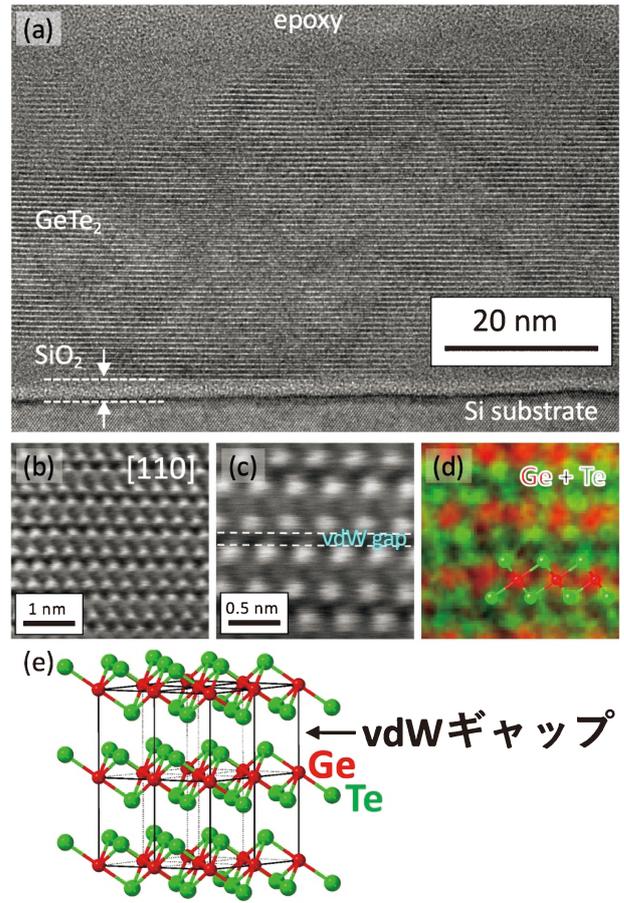


図6 (a) GeTe_2 薄膜の断面 TEM 組織. (b) (c) HAADF 拡大図と (d) STEM-EDX マッピング. (e) GeTe_2 の結晶構造モデル. (30)から許可を得て転載.

有結合, \cdots は vdW 結合)をユニットとしていることがわかる. これは典型的な TMDC である MX_2 の遷移金属 M を Ge で置換した構造と考えることができる. Ge : Te が 1 : 2 であることから MX_2 組成の TMDC と準安定的に同じ構造を取りうることも納得できる. XRD や TEM の結果から推定された結晶構造を図 6 (e) に示す. 薄膜試料でしか得られない相であるため粉末 X 線回折による構造同定は簡単ではないが、今後はこの新たに発見された準安定層状物質の構造を含め諸物性の評価が期待される.

図 6 (e) の結晶モデルを用いてバンド構造計算を行なった結果を図 7 (a) に示す. A 点において 1.15 eV 程度の直接遷移型のバンドギャップを有することがわかった. なお、本計算では DFT (Density functional theory, 密度汎関数理論) の GGA (Generalized gradient approximation, 一般化勾配近似) を用いているため、バンドギャップを過小評価している可能性がある⁽³³⁾⁽³⁴⁾. また、厳密にはバンドギャップが価電子帯端から形成していない、すなわち、フェルミレベルが価電子帯内部に存在していることもわかった. 一方で、光学特性の実験から、バンドギャップは 1.7 eV 程度であることがわかっていて、第一原理計算は理想的な結晶モデルによる計算であるが、実際の試料では、欠陥等により多くのキャリア

5. おわりに

元々著者は、相変化メモリ用の材料として Sb_2Te_3 などの高配向成膜に関する研究を進めてきた。配向制御することにより面直方向の熱伝導率が低下し、メモリ駆動に不可欠なジュール熱を効果的に相変化に使用できるため低消費電力化できる。一方で、別の側面から見ると、 Sb_2Te_3 などのテルライドの結晶薄膜は、バンドギャップが小さく半金属的であり、また、層状構造であるため、同じく層状のチャンネル材料である MoS_2 等のTMDCとも相性が良いと考えた。さらに、アモルファスを結晶化する、という相変化材料研究では一般的な手法により、準安定な層状半導体を発見することができた。奇しくも現在は半導体デバイスへの新材料、特に二次元層状物質の導入への期待が世界中で高まりを見せているところであり、今後も常識に囚われない材料設計・デバイス高性能化を目指していく。

本研究の一部は、JSPS 科研費 18K14306, 19H02619, 21H05009, および JST-CREST (JPMJCR16F3) の助成を受けたものです。

文 献

- (1) D. Akinwande, C. Huyghebaert, C.-H. Wang, M. I. Serna, S. Goossens, L.-J. Li, H. S. P. Wong and F. H. L. Koppens: *Nature*, **573** (2019), 507-518.
- (2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: *Science*, **306** (2004), 666-669.
- (3) S. Das, *et al.*: *Nat. Electro.*, **4** (2021), 786-799.
- (4) M. Wuttig and N. Yamada: *Nat. Mater.*, **6** (2007), 824-832.
- (5) P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot and J.-Y. Raty: *Semicond. Sci. Technol.*, **33** (2018), 013002.
- (6) Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **252** (2015), 2151-2158.
- (7) T. L. Anderson and H. B. Krause: *Acta Cryst. B*, **30** (1974), 1307-1310.
- (8) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: *Nature*, **413** (2001), 597-602.
- (9) F. Rieger, K. Kaiser, G. Bendt, V. Roddatis, P. Thiessen, S. Schulz and C. Jooss: *J. Appl. Phys.*, **123** (2018), 175108.
- (10) 齊藤雄太: *まてりあ*, **59** (2020), 387-392.
- (11) Y. Saito, M. Morota, K. Makino, J. Tominaga, A. V. Kolobov and P. Fons: *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **135** (2021), 106079.
- (12) T. Caillat, M. Carle, D. Perrin, H. Scherrer and S. Scherrer: *J. Phys. Chem. Sol.*, **53** (1992), 227-232.
- (13) Y. Saito, P. Fons, K. Makino, K. V. Mitrofanov, F. Uesugi, M. Takeguchi, A. V. Kolobov and J. Tominaga: *Nanoscale*, **9** (2017), 15115-15121.
- (14) Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, K. Mitrofanov, K. Makino, J. Tominaga, S. Hatayama, Y. Sutou, M. Hase and J. Robertson: *J. Phys. D Appl. Phys.*, **53** (2020), 284002.
- (15) M. Eschbach, *et al.*: *Nat. Commun.*, **6** (2015), 9816.
- (16) H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang and S.-C. Zhang: *Nat. Phys.*, **5** (2009), 438-442.
- (17) J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma and Y. Wang: *Nat. Commun.*, **2** (2011), 574.

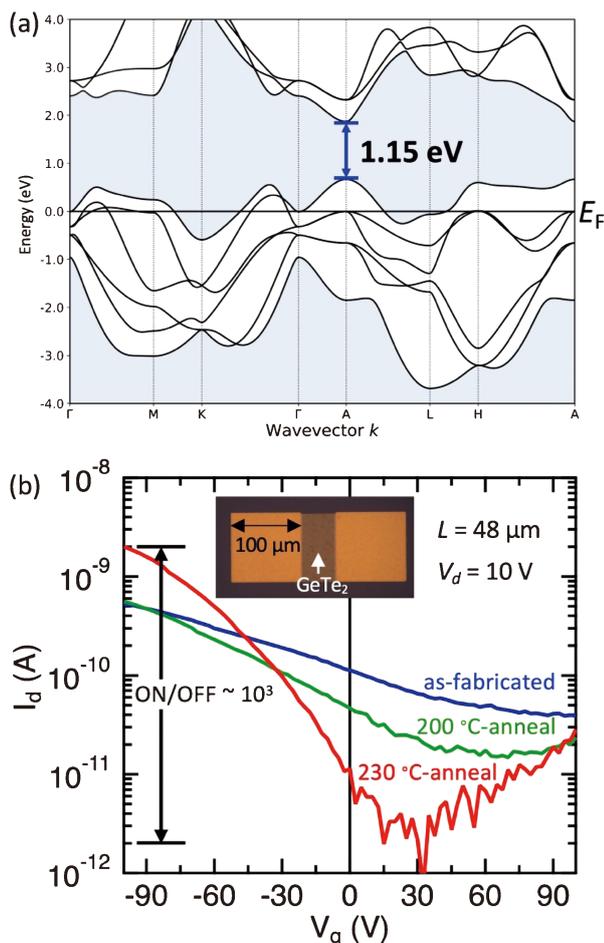


図7 (a) 第一原理計算による GeTe_2 のバンド構造. (b) GeTe_2 のトランジスタ特性. (30)から許可を得て転載.

が存在し、フェルミレベルの位置が変化する⁽³⁵⁾. そのため、計算上はp型に縮退した半導体のような振る舞いであるが、実際の試料ではTe空孔やGeのアンチサイトに起因したドナー型欠陥により生み出された電子によって、フェルミレベルが価電子帯を越えてバンドギャップ内に入り込んでいるものと考えている。

GeTe_2 をチャンネルとして作製したトランジスタデバイスの電気特性を図7(b)に示す。デバイス作製時はオン/オフ比が低かったが、熱処理を行うことで3桁程度の電流比が得られることがわかった。また、ゲート電圧が負の時にオンになることから、p型伝導をしていることがわかる。これは、(a)で示したバンド図において、フェルミレベルが価電子帯上部にシフトしていると考察した結果とも一致する。3章で示した MoS_2 に代表されるTMDCはn型伝導を示す材料が大多数であるので、このようなp型動作を示す新規層状半導体は、今後応用的な観点でも重要であると考えられる。また、準安定的に得られる層状物質によるトランジスタデバイスの実現は、まだ見ぬ多くの未知層状物質への材料展開の可能性も秘めており、今後の研究の発展が期待される。

