

自然電位の起源と電気二重層トランジスタ特性

¹名大院理

○南條知紘¹, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫¹

Origin of Rest Potentials and Performances of Electric-Double-Layer Field-Effect Transistors

○Chihiro Nanjo¹, Michio M. Matsushita¹, Kunio Awaga¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

【Abstract】 There is a growing attention to the electric-double-layer field-effect transistors (EDL-FETs), in which electrolyte solutions are adopted as gate dielectrics, because a strong electric field produced by EDLs improves transistor performance. In our previous study, we found that the rest potential E_{MR} , which is defined as the potential difference between a working electrode and a reference electrode, depended on the ionic liquids, and in addition, that the threshold voltages V_T of EDL-FETs were linearly proportional to E_{MR} . In the present study, we examined the concentration dependence of E_{MR} for the solutions of LiCl in polyethylene glycol (PEG), to understand thermodynamic origin of E_{MR} . It was found that the dependence of E_{MR} was the same as the Gibbs energy of the electrolyte solutions. It was also found that E_{MR} reflected the vacuum level shift which occurred at the metal/solution interface. We also report the performance of the EDL-FETs with PEG solutions.

【序】 イオン液体などの電解質溶液がゲート絶縁層として用いられている電気二重層トランジスタは、ゲート電圧の印加による電気二重層の形成によって高濃度のキャリア注入が可能であるため、近年注目を集めている。このような系で重要であるのが金属電極の電位 E_M である。電解質溶液中での E_M は、参照電極の電位 E_R との差である自然電位 E_{MR} を測定することによって、次式を用いて求めることができる。

$$E_{MR} = E_M - E_R \quad (1)$$

我々は、これまでの研究で、電気二重層トランジスタのゲート絶縁層として用いた各イオン液体がそれぞれ異なる自然電位を示し、自然電位と電気二重層トランジスタの閾値電圧に直線的な関係があることを報告している[1]。しかし、何が自然電位を決定するかについて、詳細な議論には至らなかった。そこで、本研究では、電解質溶液中での金属電極の電位が溶液のギブスエネルギーと相関すると考え、自然電位の起源について熱力学的な考察をすることを目的として、様々な濃度のポリエチレングリコール(PEG)溶液を用いて自然電位の電解質濃度依存性を調べた。さらに、これらの溶液を用いて電気二重層トランジスタ特性についても調べた。

【実験】 塩化リチウム(LiCl)をPEGに溶かし、0.01、0.05、0.1、0.5、1 mol kg⁻¹の溶液を調整した。自然電位は、作用電極として3種類の金属電極(白金、金、ITO)と、Ag/AgCl参照電極を、PEG溶液に浸して測定した。

【結果と考察】 Figure 1に自然電位の濃度依存性を示す。自然電位は、濃度が高いほど大きくなり、濃度の対数に比例した。金属電極の電位 E_M は、次式で表される。

$$eE_M = \Phi_M + e\Delta\psi \quad (2)$$

Φ_M は金属電極の仕事関数、 $\Delta\psi$ は金属電極と電解質溶液の外部電位差を示し、 $e\Delta\psi$ は金属/溶液界面での真空準位シフトに相当する[2, 3]。 Φ_M は金属に固有の値であるが、 $\Delta\psi$ は溶液中の電解質の種類や濃度などに大きく影響を受け、自然電位の濃度依存性は $\Delta\psi$ に由来する。Figure 1に示された自然電位から、式(1)および(2)を用いて $e\Delta\psi$ を求め、Figure 2に再プロットした。 $e\Delta\psi$ は濃度の対数に比例し、次式によってフィッティングを行った。

$$e\Delta\psi = \alpha + \beta \ln c_{\text{LiCl}} \quad (3)$$

α 、 β は係数、 c_{LiCl} は濃度である。ここで、 $\Delta\psi$ とギブスエネルギーとの相関について考える。1:1塩の理想溶液中のイオンの全モルギブスエネルギー G は、カチオンとアニオンの標準化学ポテンシャル μ_+^0 、 μ_-^0 を用いて、

$$G = \mu_+^0 + \mu_-^0 + 2RT \ln x \quad (4)$$

と表される(R : 気体定数、 T : 温度、 x : モル分率)。式(3)および(4)から、 $e\Delta\psi$ と G は同じ濃度依存性を示す。式(3)における係数 β は、ファラデー定数 F をかけることによって1molあたりのエネルギーに換算され、 βF の値 3.9 kJ mol^{-1} は、298 Kにおける $2RT$ の値 5.0 kJ mol^{-1} とほぼ一致する。以上の結果は、 $e\Delta\psi$ と G の相関を強く示している。Figure 3に、希薄溶液(a)および濃厚溶液(b)と金属電極の界面のエネルギー図を示す。真空準位シフト $e\Delta\psi$ は、 G と相関するため、濃度の対数に比例する。その結果、金属電極の電位 E_M は、希薄溶液では小さくなる方向に、濃厚溶液では大きくなる方向に変化する。

【まとめ】真空準位シフトと溶液のギブスエネルギーの相関を示したことにより、電解質溶液中における金属電極の電位について、熱力学的に説明することができた。

当日は、様々な濃度のPEG溶液を用いた電気二重層トランジスタ特性についても、発表を行う。

【参考文献】

- [1] Fujimoto, M. M. Matsushita and K. Awaga, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5552-5557.
- [2] S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, **1991**, *36*, 1650-1667.
- [3] H. Gerischer and W. Ekardt, *Appl. Phys. Lett.*, **1983**, *43*, 393-395.

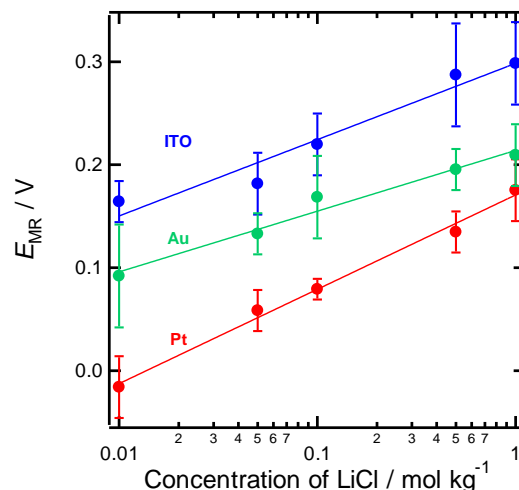


Figure 1. Concentration dependence of rest potentials E_{MR} for Pt, Au and ITO.

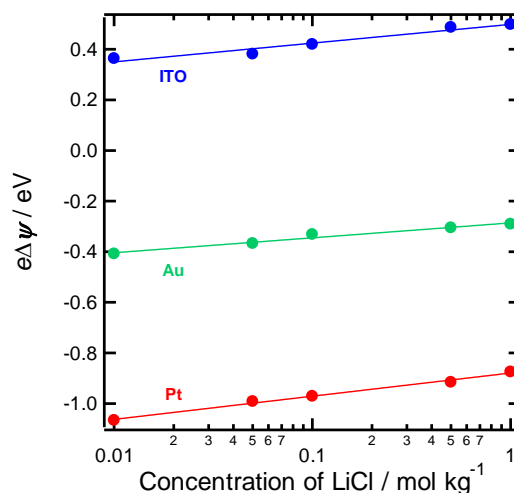


Figure 2. Concentration dependence of $e\Delta\psi$.

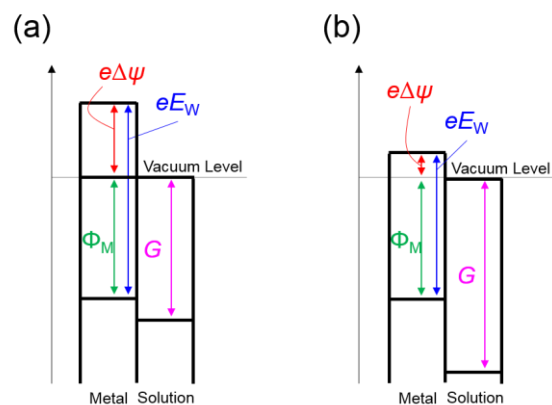


Figure 3. Energy level diagrams at metal/solution interfaces for concentrated (a) and diluted (b) solutions.