

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13332

研究課題名(和文)新規ハニカムシート構造を有するポストグラフェン材料の高圧合成と電気化学的物性制御

研究課題名(英文) Exploration of novel materials hosting post-graphene atomic layers by high-pressure synthesis and electrochemical intercalation

研究代表者

酒井 英明 (Sakai, Hideaki)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：20534598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポストグラフェン材料の新規開拓を目的に、周期律表第13-15属元素からなるハニカムシートや機能性原子層が積層したバルク新物質を、超高圧を主軸とする極限環境を利用して合成した。この結果、リンのハニカムシートからなる黒リンにおいて、元素置換によるキャリア濃度の大幅制御に成功した。さらに、空間反転が破れた積層構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド材料や、擬二次元ディラック電子が磁性と強くカップルする層状磁性体の新規合成にも成功した。また、得られた新物質の幅広い物性制御を目指し、有機分子のインターカレーションによるキャリア濃度制御や熱電性能の最適化に取り組み、手法確立に向けた知見を得た。

研究成果の概要(英文)：To explore the post-graphene materials, we have synthesised several new materials hosting functional conducting layers, such as honeycomb and square nets, by utilising a high-pressure synthesis method. We have succeeded in carrier doping in black phosphorus that consists of the stacking of phosphorus honeycomb sheets (phosphorene), by substituting phosphorus with germanium and silicon. We have also synthesised a transition metal dichalcogenide with the polar layer stacking and a new layered magnet hosting quasi 2D Dirac fermions on the bismuth square net. Furthermore, aiming at wide-range carrier doping in the newly-developed post-graphene materials, we have performed electrochemical intercalation of organic molecules. We focused on a transition metal dichalcogenide as a first target, and have successfully optimised its thermoelectric figure of merit by enhancing thermoelectric power factor and reducing the thermal conductivity.

研究分野：物性物理学

キーワード：黒リン 遷移金属ダイカルコゲナイド 高圧合成 インターカレーション ディラック電子系

### 1. 研究開始当初の背景

蜂の巣状(ハニカム)格子を組んだ炭素原子層グラフェンは、シリコンを超える次世代エレクトロニクス材料として有望視されてきた。伝導キャリアは有効質量ゼロのディラック電子状態であり、室温でシリコンの約100倍近い高移動度を持つため、超高速・省エネルギーデバイスへの応用が期待されている。しかし、バンドギャップがないことや、既存のプロセスとの相性等、実用に向け多くの課題がある。近年、これらを克服し得るポストグラフェン材料として、シリコンやリンからなるハニカムシート材料(各々シリセン、フォスフォレン)が注目されている。これらの物質では、ハニカム格子が波打った構造のため、ディラック点(伝導帯と価電子帯がタッチする点)でエネルギーギャップが生じることが理論的に予測された。このためトランジスタ動作が可能となり、エレクトロニクス応用の観点からは理想的と提唱されたが、実験的検証は遅れていた。特に、これらの薄膜形成が、特殊な金属基板に限定されてしまうため、電気伝導や熱輸送特性は全くの未解明であった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、従来の薄膜形成とは対極的な観点から、ポストグラフェン原子層が積層した構造を持つバルク新物質を合成することにより、ポストグラフェン材料の物性解明および制御を目指す。具体的には、周期律表第13-15属元素からなるハニカムシートや機能性原子層を含有する新規層状物質を、ギガパスカル級の超高压合成法を主軸に開拓する。さらに、元素の部分置換や電気化学的インターカレーション等を併用することにより、準安定なポストグラフェン原子層への精密かつ広範囲のキャリアドーピング法を確立し、基礎輸送特性を解明する。

### 3. 研究の方法

本研究の方法と内容は以下の二つに大別される。

#### 超高压や高真空を利用したポストグラフェン積層型新物質の合成と物性開拓

リンのハニカムシート(フォスフォレン)が積層した黒リンや  $\text{EuP}_3$  の単結晶育成には、キュービックアンビル型高压発生装置を用いて、1~1.5GPa、1000~1200 の条件で原材料を熔融後、徐冷することにより単結晶を得た。また、Bi 正方格子シートの積層物質や遷移金属ダイカルコゲナイド層状物質の合成には、高真空中フラックス法や化学気相輸送法などを利用することにより、単結晶育成を行った。得られた単結晶試料に対し、抵抗率やゼーベック係数を主とする電気・熱輸送特性を中心とする物性測定を系統的に行った。

#### 電気化学インターカレーションを利用し

#### た積層物質の物性制御

ポストグラフェン積層物質の幅広い物性制御を狙い、元素の部分置換に加え、電気化学的インターカレーションを利用したキャリア制御を試みた。インターカレントとしては、近年、他の熱電材料において熱伝導度低減に向けて用いられた有機分子であるヘキシルアンモニアとジメチルスルホキッドを採用した [C. Wang *et al.*, Nat. Mater. (2015)]。

### 4. 研究成果

#### 超高压や高真空を利用したポストグラフェン積層型新物質の合成と物性開拓

フォスフォレンの積層物質である黒リンにおいて、キャリア濃度の制御を目指し、ゲルマニウムやシリコンを部分置換した黒リン単結晶の合成に取り組んだ。母物質の黒リン単結晶を育成する高温・高压下の条件。

母物質である黒リンは、低温で半導体的な振る舞いを示すが、ゲルマニウムやシリコンをドーピングした系は、室温以下の全温度領域において金属的伝導を示す。また置換量の増加に伴い、系統的に電気伝導度が上昇する。実際、ゲルマニウム置換により正孔キャリア濃度を約  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  まで増加させた試料では、室温での電気伝導度が母物質のその約1,000倍にまで上昇する。これに伴い、ゼーベック係数は図1に示すように減少する傾向を示す。このため、熱電性能の電力因子は、キャリア濃度が約  $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料で最大となり、母物質の3倍以上の  $0.6 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$  の値をとる。

また図1において、キャリア濃度が  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  から  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  に至る広範囲にわたって、ゼーベック係数の測定値が、第一原理計算によりよく再現されることは、特筆すべき点である。これより、黒リンおよびフォスフォレンが計算による予測に基づいた物性開拓が可能な系であることが明らかとなった。

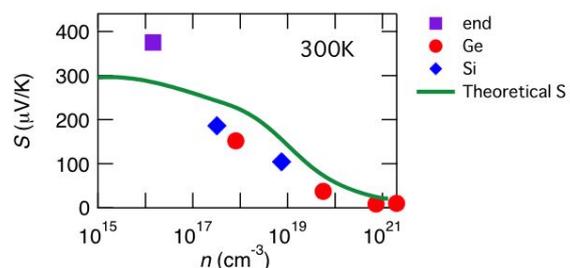


図1: 黒リン、およびGeやSiで部分置換した黒リン単結晶のゼーベック係数のキャリア濃度依存性(300K)。実線は第一原理計算の結果。学会発表の概要より抜粋。

さらに本研究では、近年、ポストグラフェン単原子層物質として有望視されている遷移金属ダイカルコゲナイドにおいて、新規積層構造を有する系の合成にも取り組んだ。今回着目したモリブデンダイカルコゲナイド  $\text{MX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) は、 $X$  元素に依存した多

形構造を有し、特に  $X=Te$  では、室温で安定な三角プリズム構造と高温でのみ安定な八面体構造の二種類が存在する。低温相は、よく知られた  $X=S, Se$  と同様に半導体的であるが、高温相は金属的である。しかし、高温相の詳細な電子・格子物性は不明であったため、我々は、高温で育成した八面体構造の  $MoTe_2$  単結晶を急冷することにより、室温で準安定な  $MoTe_2$  の積層構造を実現し、その解明を目指した。

本物質は、温度を低下させることにより、約 250 K で起源が不明の構造相転移を示すことが知られていた。本研究で得られた純良単結晶に対し、単結晶エクス線回折や光学測定を駆使することにより、この構造転移が金属における“強誘電”転移であることが明らかとなった。すなわち、低温において積層構造が変化することにより、パリティが破れた極性金属状態が実現している。さらに、Mo を Nb で元素置換することにより、この“強誘電”転移を抑制できることを発見した。図 2 に示すように約 10% の Nb ドープにより、転移温度はゼロとなり、非極性積層構造が最安定構造となる。興味深いことに両構造の境界領域で、ゼーベック係数が異常に増大することを見出した(図 2 カラープロットの赤い領域)。バンド構造には特異点が見られないため、極性非極性転移近傍においてキャリアの異常散乱が発達していることが示唆され、ゼーベック係数やホール係数などの輸送特性に大きな影響を与えていると考えられる。本結果は、積層構造を化学的に制御することにより、ポストグラフェン積層物質の新しい機能を開拓できることを実証するものである。

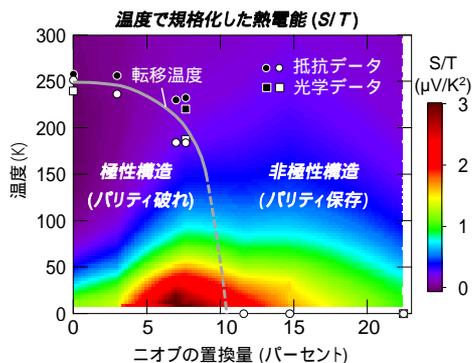


図 2: 八面体構造 1T' - $MoTe_2$  における極性構造相転移の Nb 置換量依存性。カラープロットは、温度  $T$  で規格化したゼーベック係数  $S$  の値 ( $S/T$ ) を示す。発表論文 から抜粋し修正。

また、積層構造を利用した新物性の観点からは、ディラック電子伝導層を含有する層状磁性体  $AmnBi_2$  ( $A=Sr, Eu$ ) の開拓にも取り組んだ。本物質系は、グラフェンと類似した擬二次元ディラック電子状態を有する Bi 正方格子層と、磁気秩序を示す Mn, Eu サイトからなる絶縁層が積層した構造を持つ。このため、グラフェンでは不可能であった、ディラック電子と磁気秩序を強くカップルさせることが期待できる。実際、本研究において真

空フラックス法により合成した  $EuMnBi_2$  では、Eu 層における反強磁性秩序により、超高移動度のディラック電子伝導を大幅に制御できることが実証できた。これらは、ディラック電子のスピンロニクス応用に資する成果であり、論文、として発表した。

### 電気化学インターカレーションを利用した積層物質の物性制御

ポストグラフェン材料の電気化学的制御の確立を目的に、まずは化学的に安定な遷移金属ダイカルコゲナイド  $SnSe_2$  において、有機分子(ヘキシルアンモニアとジメチルスルホキサイド)を電気化学反応によりインターカレーションすることで、電気・熱物性の制御を試みた。 $SnSe_2$  は八面体構造を有し、半導体的な振る舞いを示すが、有機分子のインターカレーションにより電子ドープされると、室温での電気伝導度が 1000 倍以上増大し、金属化する。ゼーベック係数は図 3 に示すように電解反応時間に依存して、系統的に減少する。この結果、完全に電解した試料#2 では、熱電性能の電力因子が 100 K 以下の低温領域において、母物質の約 200 倍にまで増加することがわかった (60 K で約  $4.2 \mu W/cmK^2$ )。さらに熱伝導度が、三分の一程度にまで減少することが観測され、インターカレーションを利用することで、電力因子の上昇と熱伝導度の低減の両立が可能であることを実証できた。

同様の電気化学的インターカレーションを、黒リンと同様のバックリングした八ニカムシートをもつ  $SnSe$  にも適用した。ところが、構成元素が同じ層状物質にもかかわらず電解反応が進まず、現状では  $SnSe$  へのインターカレーションは成功していない。これより、層間方向の化学結合の状態が電気化学反応に多大な影響を与えることがわかり、今後、電解条件やインターカレントの最適化が必要であるという結果を得た。

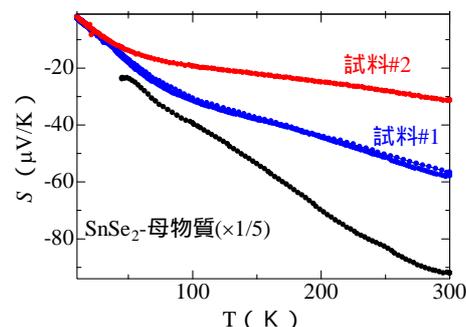


図 3: 有機分子ヘキシルアンモニアジメチルスルホキサイドをインターカレーションした  $SnSe_2$  単結晶のゼーベック係数の温度依存性。試料#1 では途中で反応を中断し、試料#2 では完全に反応させた。学会発表 と の概要より抜粋。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 11 件)

H. Takahashi, T. Akiba, K. Imura, T. Shiino, K. Deguchi, N. K. Sato, H. Sakai, M. S. Bahrmy, and S. Ishiwata, Anticorrelation between polar lattice instability and superconductivity in the Weyl semimetal candidate  $\text{MoTe}_2$ , Phys. Rev. B, 査読有, vol. 95, 2017, pp. 100501(R).

M. Sakano, M. S. Bahrmy, H. Tsuji, I. Araya, K. Ikeura, H. Sakai, S. Ishiwata, K. Yaji, K. Kuroda, A. Harasawa, S. Shin, and K. Ishizaka, Observation of spin-polarized bands and domain dependent Fermi arcs in polar Weyl semimetal  $\text{MoTe}_2$ , Phys. Rev. B, 査読有, vol. 95, 2017, pp. 121101(R).

酒井英明, 磁石の中のスピン秩序を利用したディラック電子の制御, パリティ (丸善出版), 査読無(依頼原稿), vol. 32, No. 01, 2017, pp. 30-32.

M. Kinoshita, H. Sakai, N. Hayashi, Y. Tokura, M. Takano, and S. Ishiwata, Contrasting magnetic behaviors in Rh- and Ru-doped cubic perovskite  $\text{SrFeO}_3$ : nearly ferromagnetic metal vs. spin glass insulator, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, vol. 55, 2016, pp. 15292-15296. H. Sakai, K. Ikeura, M. S. Bahrmy, N. Ogawa, D. Hashizume, J. Fujioka, Y. Tokura, and S. Ishiwata, Critical enhancement of thermopower in a chemically tuned polar semimetal  $\text{MoTe}_2$ , Science Advances, 査読有, vol. 2, 2016, pp. e1601378.

M. Kamitani, H. Sakai, Y. Tokura, and S. Ishiwata, Relation between the structural phase transition and superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{IrTe}_{2-y}\text{Se}_y$ , Phys. Rev. B, 査読有, vol. 94, 2016, pp. 134507.

L. Zhao, E. A. Yelland, J. A. N. Bruin, I. Sheikin, P. C. Canfield, V. Fritsch, H. Sakai, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, Field temperature phase diagram and entropy landscape of  $\text{CeAuSb}_2$ , Phys. Rev. B, 査読有, vol. 93, 2016, pp. 195124.

Y. Ishida, H. Masuda, H. Sakai, S. Ishiwata, and S. Shin, Revealing the ultrafast light to matter energy conversion before heat diffusion in a layered Dirac semimetal, Phys. Rev. B, 査読有, vol. 93, 2016, pp. 100302(R).

H. Masuda, H. Sakai, M. Tokunaga, Y. Yamasaki, A. Miyake, J. Shiogai, S. Nakamura, S. Awaji, A. Tsukazaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, Y. Tokura, and S. Ishiwata, Quantum Hall effect in

a bulk antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$  with magnetically confined 2D Dirac fermions, Science Advances, 査読有, vol. 2, 2016, pp. e1501117.

酒井英明, ディラック電子の流れを制御できる新磁性体, パリティ (丸善出版), 査読無(依頼原稿), vol. 31, No. 11, 2016, pp. 30-33.

酒井英明, 増田英俊, 石渡晋太郎, 新しい多層ディラック電子系  $\text{EuMnBi}_2$  における磁気秩序と結合した量子伝導現象, 固体物理, 査読無(依頼原稿), vol. 51, No. 9, 2016, pp. 491-507.

〔学会発表〕(計 41 件)

以下は主要な発表リスト。

酒井英明, 機能性原子層の三次元積層物質における新奇量子物性の開拓, 2016年度第2回界面ナノ科学研究会, 2017年3月30日, 新世代研究所(東京). 李海卿, 酒井英明 他, 有機分子インターカレーションによる層状物質  $\text{SnSe}_2$  の電力因子と熱伝導率の制御, 日本物理学会第72回年次大会, 2017年3月17-21日, 大阪大学(大阪).

野本敦朗, 石田行章, バレイユセドリック, 出田真一郎, 田中清尚, 高橋英史, 酒井英明 他,  $-\text{EuP}_3$  単結晶の時間分解光電子分光における特異な応答, 日本物理学会第72回年次大会, 2017年3月17-21日, 大阪大学(大阪).

H. Masuda, H. Sakai et al., Observation of quantized Hall plateaus in a bulk antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$  with magnetically confined 2D Dirac fermion, APS March Meeting 2017, March 13-17, 2017, New Orleans, Louisiana, U.S.

酒井英明, ディラック電子をキャリアとする新しい磁性体の開拓, 平成28年度大阪大学物質材料科学研究推進機構講演会, 2017年1月26日, 大阪大学(大阪).

酒井英明, 磁性体の中のディラック電子とスピンを利用したその伝導制御, 東邦大学 物理学科コロキウム, 2016年11月29日, 東邦大学(千葉).

酒井英明, 多層ディラック磁性体  $\text{EuMnBi}_2$  の電気・熱輸送特性からみたランダウ準位構造, 第二回ディラック電子系マルチフェロイクス研究会, 2016年11月17日, 名古屋大学物質科学国際研究センター(愛知).

酒井英明, ディラック電子系磁性体  $\text{EuMnBi}_2$  における異常磁気伝導と量子ホール効果, 日本物理学会2016年秋季大会合同シンポジウム講演, 2016年9月13-16日, 金沢大学(金沢).

李海卿, 酒井英明 他, 層状物質  $\text{SnSe}_2$  における有機分子インターカレーションを用いたキャリア濃度制御と熱電性能の

向上, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 13-16 日, 金沢大学(金沢).  
H. Masuda, H. Sakai *et al.*, Observation of quantized Hall plateaus in a bulk antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$  with magnetically confined 2D Dirac fermion, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin Related Phenomena in Solids (PASPS 9), August 8-11, 2016, Kobe, Japan.

酒井英明, 特殊なアニオン構造をもつニクタイト系磁性体における強相関ディラック電子状態, 第 4 回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会, 2016 年 8 月 5 日, 京都大学化学研究所(京都).

酒井英明, ビスマス正方格子を有する層状磁性体におけるディラック電子と磁気秩序の強相関現象, 物性研究所客員所員講演会, 2016 年 4 月 21 日, 東京大学物性研究所(千葉).

野本敦朗, 高橋英史, 増田英俊, 酒井英明 他,  $-\text{EuP}_3$  単結晶の高圧合成と特異な磁気輸送特性, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19-22 日, 東北学院大学(宮城).

酒井英明, Observation of quantized Hall plateau in a bulk antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$  with magnetically confined 2D Dirac fermions, 第一回ディラック電子系マルチフェロイクス研究会, 2016 年 1 月 28 日, 東京理科大学(東京).

増田英俊, 酒井英明 他, 多層ディラック電子系反強磁性体  $\text{EuMnBi}_2$  における量子化ホール抵抗の観測, 第一回「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」領域研究会, 2015 年 12 月 11 - 13 日, 京都大学(京都).

H. Sakai *et al.*, Impact of chemical pressure on roomtemperature ferromagnetism in cubic perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ , International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, U.S.

H. Masuda, H. Sakai, *et al.*, Magneto transport properties of Dirac fermion coupled with  $\text{Eu}^{2+}$  local moments in layered pnictide  $\text{EuMnBi}_2$ , The International Symposium on Material Sciences, Osaka, Japan, November 17-18, 2015, Osaka, Japan.

浅川友太, 酒井英明 他, 正孔ドーブ黒リン単結晶の高圧下单結晶育成と熱電特性の研究, 第 12 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015), 2015 年 9 月 7 - 8 日, 九州大学(九州).

〔その他〕

ホームページ: <http://hide-sakai.net>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井英明 (SAKAI, Hideaki)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 20534598

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

### (4) 研究協力者

( )