

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14329

研究課題名（和文）トポロジカル絶縁体表面の熱電物性の直接観察とその解明

研究課題名（英文）Direct observation of thermoelectric properties of surface Dirac states on topological insulators

研究代表者

松下 ステファン悠 (Matsushita, Stephane Yu)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：90773622

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、非常に高いバルク絶縁性を持つBi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_yとSn-Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te₂Sの2つの3次元トポロジカル絶縁体（3D-TI）単結晶薄膜を用いて、3D-TI表面のディラック電子の熱電物性の測定、およびその熱電輸送メカニズムの解明を行った。高品位試料の作製に成功したことにより、それぞれの単結晶薄膜において表面ディラック電子の熱電輸送観測に初めて成功し、通常の金属状態や、現在研究されている他の2次元材料を上回る熱電性能を有すること、超薄膜化によってさらなる熱電性能の向上すること、それらが表面電子の特異な電子緩和時間に起因することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、理論的に提言されつつも実証されてこなかった3次元トポロジカル絶縁体の熱電性能に対し、初めて表面ディラック電子の熱電輸送特性を明瞭に観測し、そのメカニズムの一旦を明らかにした。特に、電子緩和時間のエネルギー依存性は、従来の材料研究ではほとんど考慮されなかった事象であり、それによる熱電性能の向上を示唆した本研究は、熱電材料開発に新たな指針を見出したと評価できる。更に、本研究で開発した3D-TI薄膜は大面積試料であり、今後の熱物性研究や応用利用にも大きく寄与できる。TI表面における高い熱電力（PF）を実証できたことで、今後、TI材料を用いた熱電材料研究を促進できると期待する。

研究成果の概要（英文）：Here, we studied the thermoelectric (TE) properties of the topological surface Dirac states (TSDSs) on the three-dimensional topological insulators (3D-TIs). By employing two high bulk insulating 3D-TI materials as Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y and Sn-Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te₂S, we performed a direct observation of the TE transports of TSDSs and revealed several intrinsic properties of TSDSs: First, TSDSs shows a quite high Seebeck coefficient (S) and Power factor (PF), which is more than one magnitude higher than conventional metals and also higher than these value of other 2D materials. Second, the S and PF of TSDSs can be enhanced by introducing an energy gap between the TSDS by reducing the film thickness. Third, we revealed that the large S and PF of TSDSs are originated to the energy dependence of relaxation time of Dirac electrics.

研究分野：物性物理学

キーワード：トポロジカル絶縁体 熱電材料 薄膜 電子輸送特性 ゼーベック効果 量子ホール効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電材料は、熱を電気へと直接エネルギー変換できることから、昨今のエネルギーハーベスティング技術の一つとして注目されている。熱電材料のエネルギー変換効率は性能指数 $ZT = S^2 / \kappa$ で表される。ここで S はゼーベック係数、 κ は熱伝導率であり、高効率材料の開発には、熱伝導率を低くする熱力学的アプローチと、熱電力 S^2 を高くする電子物性的アプローチの2つが存在する。前者に対しては、現在までに超格子構造や籠上構造といったナノ構造結晶を用いることでフォノン伝導を制御し、 $ZT \sim 2.5$ まで到達することに成功している。しかし、それ以降の著しい進展はなく、今後の発展のためには電子物性からのアプローチが必要とされている。

電子的な観点から近年注目されているものの1つが3次元トポロジカル絶縁体(3D-TI)である。3D-TIは、絶縁的なバルク状態と、金属的な表面ディラック状態とが共存しており、これまでの概念と異なる新たな物性を示す。表面とバルクでキャリアの性質が異なるため、従来と異なり S と κ を独立に制御できる可能性が示唆されている[1,2]。また、薄膜化することで、表面ディラック状態にエネルギーギャップを開き、 ZT を6~数10まで急激に増大させられるという理論予測もなされている[3]。しかし、バルク絶縁性を高め、表面状態のみの伝導を測定することは困難であり、純粋な表面状態の熱電性能は現在までに解明されておらず、3D-TIにおける ZT の最大値や、それを達成するための条件などは明らかにされていない。

2. 研究の目的

本研究は、近年盛んに研究が行なわれている3次元トポロジカル絶縁体(3D-TI)について、熱電材料としての利用の観点に立った基礎研究である。絶縁性に優れた3D-TI薄膜を用いて表面の熱電物性を直接観測し、その熱電物性を解明することを目的とする。これにより、熱電変換の効率向上に対するトポロジカル絶縁体の可能性を広げ、今後の熱電研究の新たな指針を示すことを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、室温から低温までの広い温度範囲で3D-TIの表面ディラック電子の輸送特性を測定するために、非常に高いバルク絶縁性を有した2つの3D-TI材料、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (BSTS) と $\text{Sn-Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ (Sn-BSTS) を用いて研究を行った。具体的なプロセスは以下のとおりである。

3D-TI単結晶の合成:

原料を石英管に封入し、電気炉を用いて熔融法により3D-TI単結晶を作製した。

3D-TI薄膜の作製:

BSTS単結晶については、単結晶試料を蒸着源として物理気相法(PVD)によって薄膜作製を行った。ガラス管内にマイカ基板を設置し、蒸着源とマイカ基板に温度勾配を作ることで、マイカ上に数ナノメートル厚の3D-TI薄膜をエピタキシャル成長させた。

Sn-BSTSに関しては、単結晶試料をスコッチテープを用いて劈開し、数ミクロン厚の単結晶剥片を作製した。

3D-TI薄膜の熱電物性の温度依存性:

作製した薄膜試料に対し、図1に示す自作の熱電測定デバイスを用いて、試料の熱電物性(電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率)を測定した。

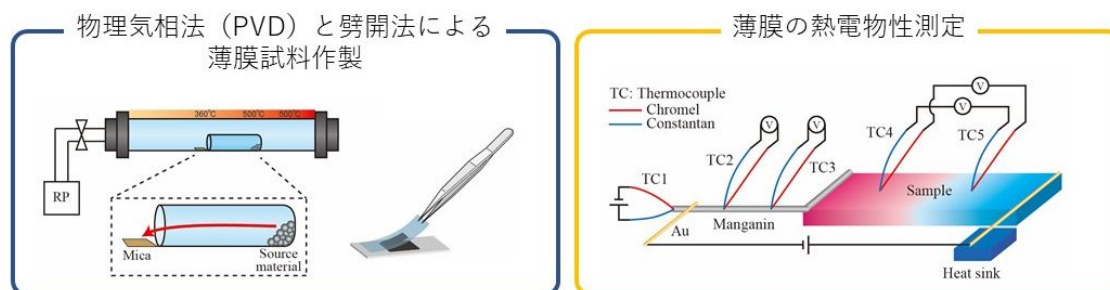


図1. 研究の方法

4. 研究成果

BSTS薄膜の熱電物性

研究期間の前半では、主にBSTS薄膜の熱電物性研究を行った。本研究の申請時点で、8 nm厚の薄膜で表面ディラック電子が支配的な伝導状態を室温から観測し、4nm厚の超薄膜で表面にエネルギーギャップが生じることによるゼーベック係数の増大を観測していた。本研究では、更に多くの膜厚の試料で測定を行い、熱電物性(電気抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率)に加えて Hall

測定も行うことで、表面ディラック電子の熱電物性の詳細を明らかにした。以下に、BSTS 薄膜において得た知見をまとめる。

(1) 図2にBSTS薄膜の熱電力(Power Factor: PF)の膜厚依存性を示す。PFは電気伝導率とゼーベック係数の二乗を掛けた物理量で、物質の熱電材料としての発電能力を示すものである。図2から読み取れるように、バルク伝導が寄与する厚膜では、PF値は非常に小さい一方で、膜厚減少により表面伝導が支配的になるとPF値が上昇し、表面状態にエネルギーギャップが生じる4nmでは急激に上昇している。厚膜のPFが小さいのは、バルクと表面状態がそれぞれ異なるキャリア(ホールと電子)を持つために、互のゼーベック係数が相殺するためである。薄膜化でバルクが減少することで、表面のみの高いPF値が顕在化したと考えられる。また、超薄膜化による表面ギャップは、電気伝導率の低下を招くものの、それ以上のゼーベック係数の増大を引き起こし、結果としてPF値が大幅に上昇することが明らかとなった。

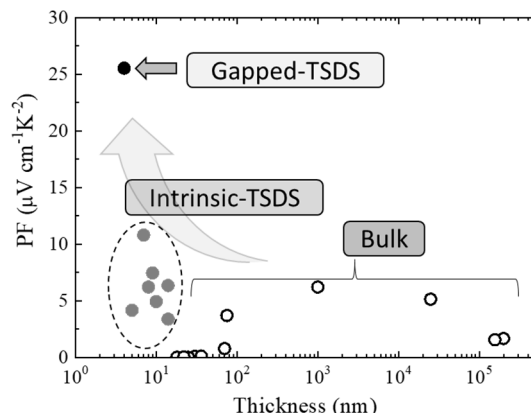


図2 BSTS 薄膜の熱電力(PF)の膜厚依存性

(2) PF値がBSTS薄膜の厚さによって大きく変化する一方で、薄膜の熱伝導率には大きな変化がなく、室温近傍ではおよそ $1.5 \sim 1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で推移し、バルク単結晶に近い値と、同じ温度依存性を示した。このことから、BSTS薄膜において、電気伝導、ゼーベック係数の電子物性値にはバルクと表面の両者が寄与している一方で、熱伝導はバルクの格子熱伝導が支配的であることが明らかとなった。電気伝導とゼーベック係数では、薄膜の膜厚を20nm以下程度にすることでバルクキャリアを抑制でき、これにより表面ディラック電子による電子物性値と、バルク状態による熱伝導率制御とを分離してZT値を最適化することが可能になると期待される。

(3) BSTS薄膜において、様々な膜厚試料に対してゼーベック係数とホール係数を測定した結果、表面ディラック電子の高いキャリア易動度によるHall係数とゼーベック係数の符号の不整合性を明らかにした。一般にHall係数とゼーベック係数は共に符号がキャリアタイプ(ホールと電子)を反映し、両者の符号は一致するとされる。ところが、本研究で行ったBSTS薄膜での測定の結果、2つの係数の符号が正反対になる膜厚領域の存在が明らかとなった。詳細な解析の結果、これは易動度の低いバルクのホールと、易動度の高い表面のディラック電子が共存するために起きる現象であることを明らかにした。ゼーベック係数は易動度の一次関数であるため、表面とバルクのキャリア検出感度に大きな差がない一方で、Hall係数は易動度の二次関数であるために表面キャリアの感度が非常に高い。そのため、実際にはバルクキャリアが伝導に寄与しているにもかかわらず、Hall測定では表面電子による負のHall係数が計測され、あたかもバルク伝導がないかのような誤解を与えてしまう。一方で、ゼーベック係数ではバルクと表面が同程度の感度で検出されるため、バルクの寄与の有無を明瞭に判断できることが明らかとなった。

(4) 本研究では、更に、BSTS薄膜を酸化膜シリコン基板上に転写した電界ゲートトランジスタ(FET)デバイスによって、ゲート電圧によるキャリア数制御にも取り組み、ゼーベック係数が負から正へと反転する両極性現象の観測や、キャリア数減少によるゼーベック係数の増大(最大で $S = -100 \mu\text{VK}^{-1}$)を観測し、表面ディラック電子が通常の金属最良の10~100倍程度の高いゼーベック係数を持つことを明らかにした。

Sn-BSTS 剥片の熱電物性

本研究の後半では、もう一つの3D-TI材料であるSn-BSTSに焦点を当てた。Sn-BSTSは、BSTS以上のバルク絶縁性を有した材料として2016年に初めて報告された物質である。本研究では、非常に高品質なバルク単結晶を合成し、合成した単結晶を劈開することで、その表面伝導状態の観測を行った。驚くべきことに、本研究で作製した劈開試料は、マイクロメートルオーダーの厚さであるにもかかわらず、数ナノメートル厚のBSTS薄膜と同程度の表面支配的な伝導状態を示し、表面の熱電物性に関して、実験に基づく明瞭な議論を可能とした。以下、Sn-BSTS測定から得られた知見をまとめる。

(5) Sn-BSTS剥片を100 μm ~数 μm まで厚さを変化させてその伝導特性を測定した結果、3 μm 厚の試料で表面ディラック電子による特徴的な輸送特性である量子Hall効果を観測した(図3を参照)。従来の3D-TI材料では、数nm~100nm厚程度の試料でしか観測されておらず、また試料厚を薄くするために、試料サイズ(表面積)もマイクロスケールと小さかった。本研究で作製した試料は、厚さが一桁大きく、サイズも数ミリと非常に大きく、熱電測定に理想的な試料開発に

成功したと評価できる。

(6) 伝導特性と同様に、Sn-BSTS 剥片の熱電特性についても様々な膜厚で測定を行った。その結果、量子 Hall 効果の観測に成功した $3\ \mu\text{m}$ 厚の試料において、表面ディラック電子系による非常に高いゼーベック係数を観測した。観測されたゼーベック係数は表面の電子キャリアを反映した負の値を取り、 $175\ \text{K}$ で $S = -80\ \mu\text{VK}^{-1}$ に達する (BSTS 薄膜の $300\ \text{K}$ での値のおよそ 2 倍)。電気伝導率も合わせた熱電力 (PF 値) は、現在の室温近傍の 2 次元熱電材料の最高値であるグラフェンの PF 値を凌駕する高い性能を発揮した (図 4 を参照)。

(7) 量子 Hall 効果の観測に成功したことで、表面状態のバンド構造を明瞭にすることが可能となり、表面ディラック電子系の高い熱電特性のメカニズムを明らかにすることができた。3D-TI は、表面電子とバルク電子の極端な緩和時間の違いにより、表面状態の電子緩和時間に強いエネルギー依存性が現れ、それによりゼーベック係数が増大すると理論的に予想されている。本研究の測定データを詳細に解析することで、具体的な表面電子の緩和時間のエネルギー依存性 ($\tau \propto E^{0.21}$) を明らかにした。この緩和時間のエネルギー依存性は、表面ディラック電子においてクーロン斥力による電子散乱機構によるものである可能性が高い。本研究では、Sn-BSTS 薄膜の結果を先行研究のグラフェンと比較することで、3D-TI 物質における電子散乱機構と熱電性能の相関を議論し、3D-TI が二次元材料の中でも非常に高い熱電性能を発揮し得ることを明らかにした。

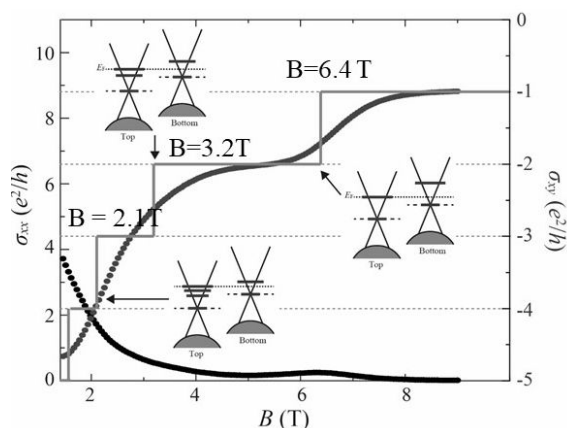


図 3. Sn-BSTS 試料における量子 Hall 効果の観測

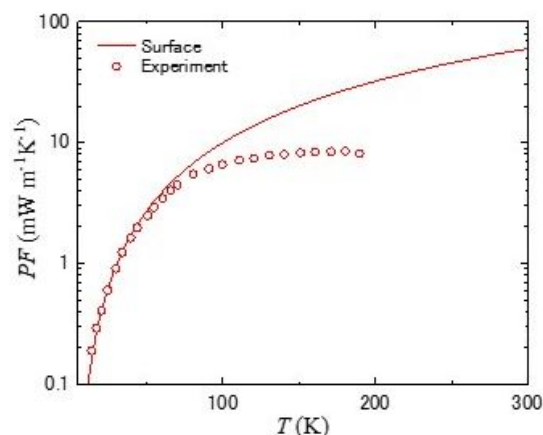


図 4. Sn-BSTS 試料の熱電力 (PF)

<参考文献>

- [1] P. Ghaemi et al., Phys. Rev. Lett. 105, 166603 (2010).
- [2] Y. Xu et al., Phys. Rev. Lett. 112, 226801 (2014).
- [3] Osterhage et al., Appl. Phys. Lett. 105, 123117 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ichimura Kakeru, Matsushita Stephane Yu, Huynh Kim-Khuong, Tanigaki Katsumi	4. 巻 115
2. 論文標題 Quantum Hall effect of Dirac surface states of as-grown single crystal flakes in Sn _{0.02} -Bi _{1.08} Sb _{0.9} Te ₂ S without gate control	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052104 ~ 052104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5112120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsushita Stephane Yu, Huynh Kim-Khuong, Tanigaki Katsumi	4. 巻 99
2. 論文標題 Ultrathin films of three-dimensional topological insulators by vapor-phase epitaxy: Surface dominant transport in a wide temperature range as revealed by measurements of the Seebeck effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195302
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.99.195302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Stephane Yu Matsushita, Khuong Kim Huynh, Harukazu Yoshino, Ngoc Han Tu, Yoichi Tanabe, Katsumi Tanigaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Thermoelectric properties of 3D topological insulator: Direct observation of topological surface and its gap opened states	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 54202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.1.054202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 3件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 松下ステファン悠, 市村翔, 永田一将, Kim-Khuong Huynh, 谷垣勝己
2. 発表標題 熱電係数によるSn-Bi _{1.1} Sb _{0.9} Te ₂ S表面状態の散乱機構の解明
3. 学会等名 日本物理学会大75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永田一将, 松下ステファン悠, K.K. Huynh, 谷垣勝己
2. 発表標題 Bi _{1.5} Sb _{0.5} Te _{1.7} Se _{1.3} 薄膜における熱電特性の膜厚依存性
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下ステファン悠, 市村翔, 永田一将, K.K. Huynh, 谷垣勝己
2. 発表標題 Sn-Bi _{1.1} Sb _{0.9} Te ₂ Sにおける表面ディラック電子による量子ホール効果とゼーベック係数
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S.Y. Matsushita, K. Ichimura, K. Nagata, K.-Khuong Huynh, K. Tanigaki
2. 発表標題 Observation of Quantum Hall effect of Dirac surface states in bare single crystal bulk flake of Sn-Bi _{1.08} Sb _{0.9} Te ₂ S with extremely large thickness
3. 学会等名 New Trends in Topological Insulators 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S.Y. Matsushita, K. Ichimura, K.-Khuong Huynh, K. Tanigaki
2. 発表標題 Enhanced Thermopower of Three-Dimensional Topological Insulators
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下ステファン悠, Kim-Khuong Huynh, 田邊洋一, 谷垣勝己
2. 発表標題 Bi _{2-x} Sb _x Te _{3-y} Se _y 薄膜の熱電特性：電界効果を用いたフェルミ準位の制御とその影響
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 市村翔, 松下ステファン悠, 谷垣勝己
2. 発表標題 3次元トポロジカル絶縁体Sn _{0.02} Bi _{1.08} Sb _{0.9} Te ₂ Sの電子輸送特性：電気抵抗、ホール抵抗、磁気抵抗及びゼーベック係数の複合測定
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 市村翔, 松下ステファン悠, 永田一将, 谷垣勝己
2. 発表標題 3次元トポロジカル絶縁体Sn-BiSbTe ₂ Sの電子輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Stephane Yu Matsushita
2. 発表標題 Thermoelectric properties of the surface Dirac states of 3D topological insulators
3. 学会等名 6th World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Stephane Yu Matsushita, Kim-Khuong Huynh, Katsumi Tanigaki
2. 発表標題 Seebeck effect in 3D topological insulator thin films
3. 学会等名 APS March Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Stephane Yu Matsushita, Kakeru Ichimura, Kazumasa Nagata, Kim-Khuong Huynh, Katsumi Tanigaki
2. 発表標題 Quantum hall effect and thermoelectric properties of surface Dirac states in Sn-Bi _{1.1} Sb _{0.9} Te ₂ S crystal
3. 学会等名 Study of matter at extreme conditions (SMEC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下ステファン悠, Huynh Kim Khuong, 吉野浩一, Tu Ngoc Han, 田邊洋一, 谷垣勝己
2. 発表標題 3次元トポロジカル絶縁体Bi _{2-x} Sb _x Te _{3-y} Se _y 薄膜の熱電物性の直接観測
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松下ステファン悠, 市村翔, Khuong Kim Huynh, 田邊洋一, 谷垣勝己
2. 発表標題 Bi _{2-x} Sb _x Te _{3-y} Se _y 薄膜の電子輸送特性: 量子振動とHall測定から見た表面電子占有率の評価
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Stephane Yu Matsushita
2. 発表標題 Thermoelectric properties of ultrathin films of 3D Topological insulator
3. 学会等名 2017 EMN Meeting on 2D materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----