

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04583

研究課題名(和文)希土類水素化物半導体から構成される薄膜トランジスタとその1Sバンド超伝導

研究課題名(英文)Thin-film transistors composed of rare-earth hydride semiconductors and their 1S-band superconductivity

研究代表者

中村 修 (Nakamura, Osamu)

岡山理科大学・研究・社会連携センター・教授

研究者番号：60749315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：希土類水素化物の内、YbH₂(及びYH₃)に注力して研究を行った。YbH₂については抵抗率や光学的収係数のデータが十分でない状況であった。我々の水素化物作成方法はPt触媒層(4-5nm)/Yb膜(40nm-300nm)を水素雰囲気化でYbH₂膜を形成する方法であった。そのために、YbH₂の作成条件、Pt層除去法の確立を行なった。そしてYbH₂膜の光学測定を行い、バンド計算との対応をおこなった。フェルミレベル近傍の電子状態を明らかにした。YH₃については水素の離脱等により動作が安定化しない。そのためにYbH₂注力してトランジスタの作成に取り組んだ。しかしながら、トランジスタ動作に至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究の目的は、希土類水素化物半導体の価電子帯(1sバンド)のホール伝導をみるために実現し、希土類水素化物半導体の薄膜トランジスタを作成して、ゲート電極にマイナス電圧を印加してチャネル層にホールを誘起してCorrelated Transfer効果(J. E. Hirsh, Phys. Rev. B 48 (1993)3327)による超伝導を実現することであった。しかしながら、動作するTFT試作に至らず、目的を達成していない。しかしながら、YbH₂の光学データの面では、学術的に貢献できたと考えている。

研究成果の概要(英文)：Among the rare-earth hydrides, we focused on YbH₂ (and YH₃), for which there were insufficient data on resistivity and optical yields. Our hydride preparation method consisted of a Pt catalyst layer (4-5 nm)/Yb film (40 nm-300 nm) with a YbH₂ film formed in a hydrogen atmosphere. For this purpose, we established the preparation conditions of YbH₂ and the method of removing the Pt layer. Optical measurements of the YbH₂ films were performed and correlated with band calculations. The electronic state near the Fermi level was clarified, and the operation of YH₃ was not stabilized due to hydrogen desorption and so on. Therefore, we focused on YbH₂ and tried to make a transistor. However, no transistor operation was achieved.

研究分野：強相関電子系

キーワード：希土類 水素 薄膜 トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

硫化水素 (H₂S) が 203K で、超伝導状態に転移することが、155 GPa の超高压を用いた実験で見出された (A. P. Drozdov, et al. Nature 525 (2015) 73.). 又、最近、200 GPa 近い超高压で LaH₁₀ が 260K で超伝導状態に転移することが報告された (Somayazulu et al., Phys. Rev. Lett. 122(2019) 027001)。これらの超伝導に水素 1s 軌道が関与することは明らかであるがその詳細は不明であり、系統的多角的な研究が必要である。希土類水素化物半導体は、価電子帯が主に水素 1s 軌道から構成されており、これらの物質は水素 1s バンドの伝導機構研究に対するモデル物質となり得る。

一方、希土類二水素化物-希土類三水素化物 (水素雰囲気下で二水素化物から三水素化物になる) での金属-半導体転移の研究が数多く行われている (P.Kumar&L. K. Malhotra Physical Review B 57(1998)4943.)。これらの特性を利用したスイッチングミラー (調光ミラー) も提案されている。又、これらの特性は水素センサーとして利用可能であり (M.Okada, et al. Mater.Trans.48(2007)635.)、数多くの研究開発がなされている。しかしながら、TFT への応用、超伝導の確認などは全くされていない。YbH₂ はバンドギャップやホール効果などの基本特性すら報告されていない。

2. 研究の目的

YbH₂ や多くの希土類三水素化物 RH₃ は半導体であり、その伝導帯は主に 4d-5s 軌道(Y)、(5d-)6s 軌道(La 系列の元素など)から構成されるのに対して、価電子帯は主に水素 1s 軌道から構成されると考えられている。したがって、これらの水素化物半導体の価電子帯に正孔を生成することができれば、水素 1s バンド伝導が期待できる。

一方、近年報告されている超高压下の硫化水素 (H₂S) などの超伝導は、転移温度が 200 K 以上と高く、水素 1s バンドを利用した高温超伝導材料探索への期待を高めている。水素のダイナミクスによって、キャリアに強い電子-格子相互作用をもたらすには、水素 1s 軌道由来のバンド中にキャリアが生成される必要がある。すなわち、水素 1s バンドにフェルミ準位があればよい。

本研究は、希土類水素化物半導体をチャンネル層に用いた電界効果型の薄膜トランジスタ (TFT) を製作し、そのチャンネル層に正孔を誘起して、水素 1s バンド伝導を実現し、中性水素 H₀ とその 4 倍もの大きさのアニオン水素 H⁻間の電子移動によって生じる Correlated Transfer 効果の影響を明らかにし、水素 1s バンド伝導に基づく新規高温超伝導を実現することが目的であった。

3. 研究の方法

本研究で、その対象としたのは、YH₃ 及び YbH₂ であったが、YH₃ の半導体層が触媒層付きでは不安定であり、YH₃ 半導体形成後に水素の離脱が発生し、Pt 除去プロセスに不向きであることが判明したために、YbH₂ に注力して研究を進めた。以下、YbH₂ を中心にまとめる。

研究の方法は、

- A: 先ず、薄膜トランジスタ (TFT) の作成プロセスを確立する。
(逆スタガー構造)
- B: 動作確認とチャンネル層でのホール伝導が可能な TFT を作成する。
- C: TFT のホール伝導の温度変化調査となる。そのために先ずは (TFT) の作成プロセスを確立することにした。

A,B に先行してガラス基板上の YbH₂ 膜の作成方法を確立することにした。

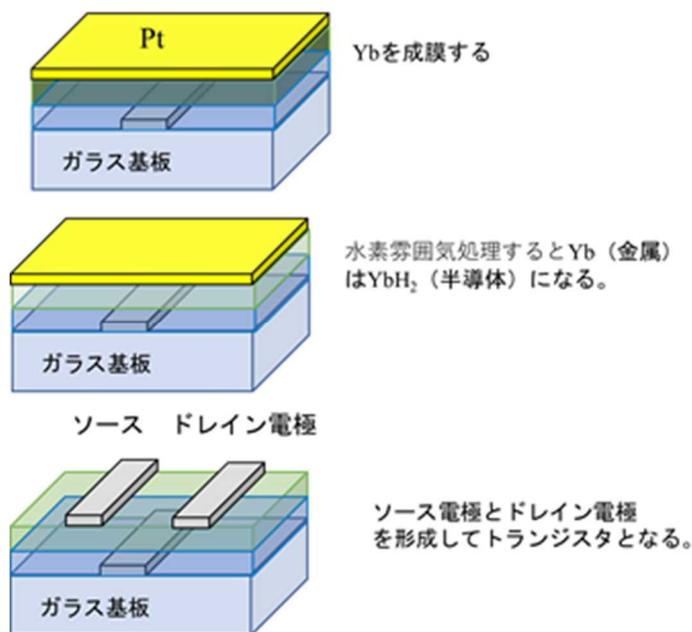


図1 プロセス

トランジスタの基本構造と想定したプロセス (図1参照)

- ① ガラス基板にゲート電極を形成する。
(穴あきマスク等を想定)
- ② ゲート絶縁膜を形成
- ③ Pt/Yb 膜の形成 (場合によっては領域限定)
- ④ 上記膜の水素化 → Pt/YbH₂
- ⑤ Pt の除去
- ⑥ ソーズとドレイン電極の形成

上記プロセスの中で、当面はゲート電極及びゲート絶縁体として熱酸化膜付き Si 基板を使うこととした。又、当面は石英ガラス基板の YbH₂ 単体の膜で物性評価をすることになった。

Pt/YbH₂ 膜は Pt(4nm 又は 5nm)/Yb(200nm) 又は 300nm/石英ガラス基板の膜をプパッタ成膜後、真空置換型のアニール炉 (到達真空度 0.45Pa 以下) に Ar97%+3%H₂ ガスを毎分 2L/min. 流すことで得られた

Pt の除去プロセスについて

困難であったのは Pt 除去プロセスであった。図2に示すのが、Pt 膜エッチング用の装置である。当初は、全く Pt 除去ができなかったが、原因が石英ガラス基板のチャージアップであることを突き止め、基板側の裏面と側面に除去可能な導電性の膜を付けることにより対処した。

図3にエッチング前後の石英ガラス基板の YbH₂ 膜の X 線回折をしめす。

薄膜トランジスタの作成について

上記石英ガラス基板を熱酸化膜付き Si 基板に変えて、Si をゲート電極として、島状のチャンネル層の上にソース電極とドレイン電極 (図4に示すようなトランジスタを試作した。

問題点

残念ながら、試行錯誤を重ねてもトランジスタ動作はしなかった。これはゲートリークが大きいため、その原因究明と対策途中で時間切れとなった。

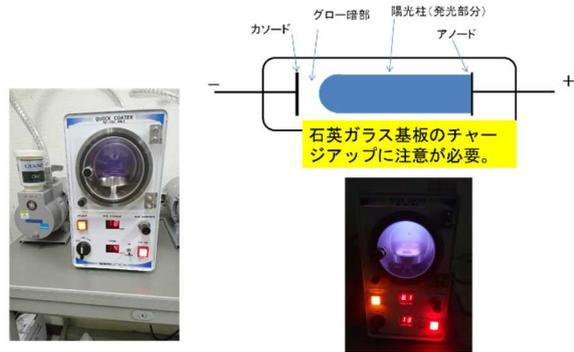


図2 簡便なエッチング装置

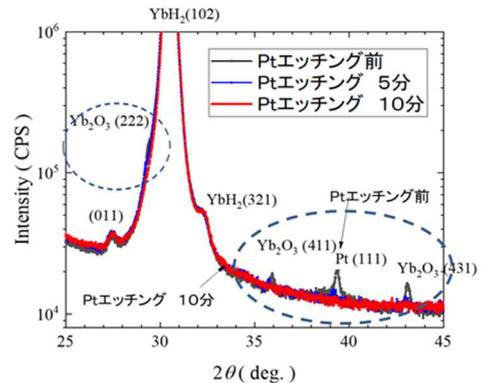


図3 エッチング前後の X 線回折

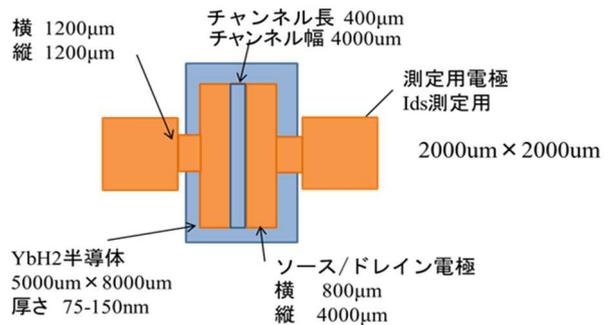
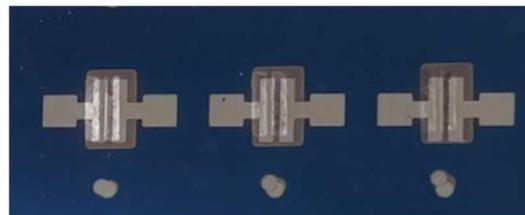


図8 YbH₂-TFTの構造と写真

図4 エッチング前後の X 線回折

4. 研究成果

上述したように、トランジスタ動作をしなかったために、チャンネル層に正孔を誘起して、水素 1s バンド伝導を実現し、中性水素 H⁰ とアニオン水素 H⁻間の電子移動によって生じる Correlated Transfer 効果の影響を明らかにし、水素 1s バンド伝導に基づく新規高温超伝導を実現することが目的を達成することができなかったが、YbH₂ 膜については、幾つかの新しい知見が得られたので、ここにまとめる。

4-1 YbH₂ 膜の光学特性

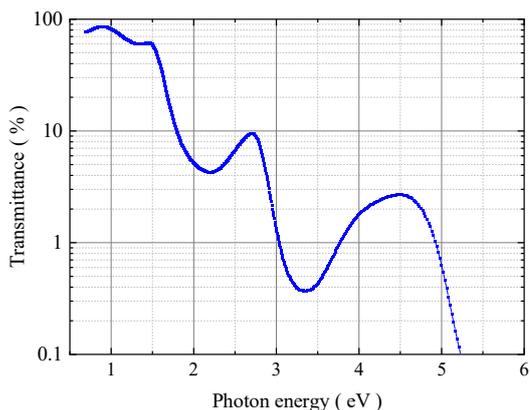


図 5 YbH₂ の透過率 (石英ガラス基板)

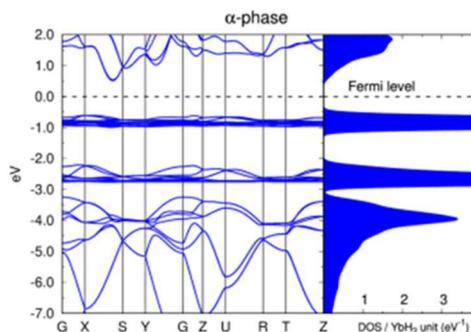


図 6 S. Klotz ら PHYSICAL REVIEW B 100, 020101(R) (2019) のバンド計算の結果

石英基板上に作成した YbH₂ の透過率を図 5 に示した。又、S.Klotz らのバンド計算の結果を示す。両者を比較すると、2.2eV と 3.3eV 近傍のブロードなピークは 4f 準位から伝導帯への遷移だと判る。又、価電子帯と伝導帯のギャップは、約 4eV であり本質的にはワイドギャップ半導体であることも判る。

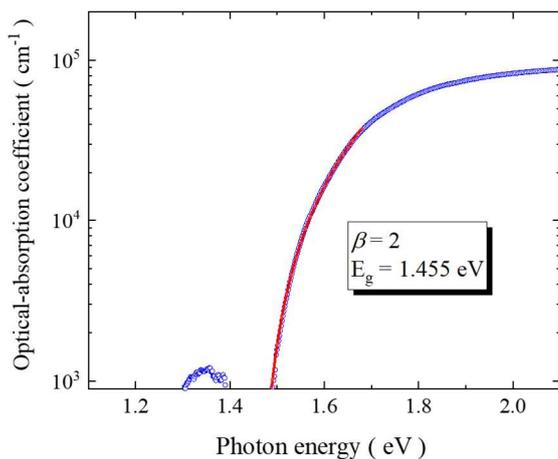


図 7 YbH₂ の吸収係数

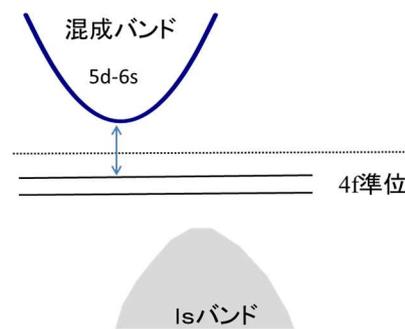


図 8 S. Klotz ら PHYSICAL REVIEW B 100, 020101(R) (2019) のバンド計算の結果を模式的に書いたもの

YbH₂ の透過率のデータから吸収係数を求め以下の式で光学ギャップと β を求めた。

$$\alpha(\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g)^\beta}{h\nu}$$

その結果をまとめると、

- ① 4f 準位は運動量空間に広がっており、 $\beta=0.5$ (直接遷移) となるはずだが実験的には $\beta=2$ となり間接半導体やアモルファス半導体に近い。
- ② 4f 準位と伝導帯の Gap は 1.46eV ($4f^4 \rightarrow 4f^3(5d6s)^1$ の遷移 1.46eV)

4-2 YbH₂膜の抵抗率

図9に Pt(4nm)/Yb(300nm)/石英ガラス基板を温度 250°Cで各種水素分圧(Ar+x %水素雰囲気)で YbH₂にした試料の抵抗率データである。1 Ω cm から 1000 Ω cm まで幅広い抵抗率の試料が得られ、TFT 作りの参考とした。

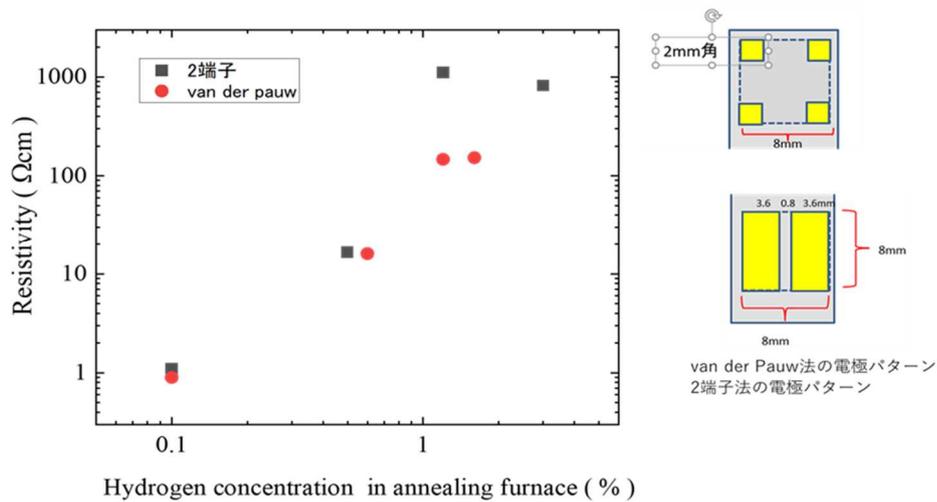


図9 YbH₂の抵抗率 2端子法と van de pauw で測定

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Satoru Kitsunai, Daiki Fujii, Toshihiro Yoshizumi a, Shigehiko Hasegawa, Osamu Nakamura, Masamichi Sakai	4. 巻 419
2. 論文標題 Hall effect in ytterbium hydrides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physics Letters A	6. 最初と最後の頁 127740 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 橋内 悟, 吉住 年弘, 中村 修, 長谷川 繁彦, 酒井 政道
2. 発表標題 イッテルビウム二水素化物膜の電気伝導特性評価
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 修, 栗田満史 2, 酒井政道, 吉住年弘, 花尻達郎
2. 発表標題 Pt キャップ付き YbH ₂ ± 膜の Pt 除去プロセス及び除去後の膜の光学特性
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋内 悟、藤井 大樹、吉住 年弘、長谷川 繁彦、中村 修、酒井 政道
2. 発表標題 イッテルビウム三水素化物膜の合成と伝導特性の評価
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yodkitti Tachalert1、Tetsuya Fujino1、Masahide Tokuda、Osamu Nakamura、Masamichi Sakai、Tatsuro Hanajiri
2. 発表標題 Evaluation of AlN-Pt as a hydrogen catalyst film
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤野 哲也、タチャラート ヨドキッティ、徳田 正秀、中村 修、酒井 政道、花尻 達郎
2. 発表標題 YH3 を用いたFET の作製及びその電気的特性の評価
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2021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
研究 分担者	花尻 達郎 (Tatsuro Hanajiri) (30266994)	東洋大学・理工学部・教授 (32663)	
研究 分担者	酒井 政道 (Masamich Saka) (40192588)	埼玉大学・理工学研究科・教授 (12401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------