

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20492

研究課題名（和文）IV族二次元原子層を用いたディラック系熱電薄膜の創製

研究課題名（英文）Thermoelectric thin films of group IV layered materials

研究代表者

寺田 吏（Terada, Tsukasa）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00963662

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：グラフェンが示す特異的な電気・熱伝導特性を超える特性を示すGeの二次元原子層であるゲルマネンの実現が切望されている。本研究では、ゲルマネンを結晶構造内に含む層状物質の層間物質制御に着目し、電気伝導特性の制御に取り組んだ。層間元素を制御した新規ゲルマネン層状物質を開発し、ゲルマネン由来の高移動度と高熱電特性を実現することに取り組んだ。作製した薄膜と塩酸との反応時間を制御することで、層間物質の制御に成功し、ゲルマネン構造を含有する新規層状物質を発見した。また、電気特性も金属から半導体まで大幅に制御可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
高移動度を示しうるGe二次元原子層ゲルマネンを結晶構造内に内包する新奇層状物質を発見し、電気伝導特性を制御できることを見出した。本物質はこれまでに報告がなく、ゲルマネンの特異電気伝導特性を利用した半導体デバイスの実現に向けた研究の前進が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, we focused on controlling the interlayer elements of layered materials containing germanene, a two-dimensional atomic layer of Ge, aiming to manipulate its electrical conduction properties. By controlling the intercalation elements, we developed novel layered materials containing germanene and aimed to achieve high mobility and high thermoelectric properties coming from germanene. We successfully discovered a new layered material containing germanene by controlling the reaction time between the fabricated thin film and hydrochloric acid, and found that electrical properties can be controlled from metallic to semiconducting states.

研究分野：薄膜成長

キーワード：薄膜成長 層状物質 ゲルマネン

1．研究開始当初の背景

グラフェンが示す特異的な電子・フォノン伝導特性を超える、もしくはグラフェンにはない特性を示す二次元材料の探索が盛んに行われている。IV 族元素で構成された 2D 原子層であるシリセンやゲルマネンは、グラフェンと同様に線形的なバンド構造であるディラックコーンをフェルミ準位近傍に存在し、特異な物性が期待できる。特にゲルマネンは、グラフェンより約 2 倍高い電子移動度を示すことが予測され、特異な電気伝導・熱電性能を示すことが期待でき、その実現が切望されている[RSC Adv. 4, 21216 (2014).]。しかしながら、Ge は三次元の結晶構造が安定であり、2D 構造の形成は難しく、未だに絶縁基板上へゲルマネンを形成できていない。そのため、予測されるゲルマネンの特異的な電気伝導は観察されていない。近年ではゲルマネンを結晶構造に含有する層状物質が注目され、低温で高いキャリア移動度を示すことが実験的に報告されている[Adv. Funct. Mater. 30, 1910643 (2020).]。また、ゲルマネン層間の元素によって電気伝導特性が大幅に異なることが報告されており、層間元素を制御することで、ゲルマネン由来の高いキャリア移動度・高熱電特性の実現が期待されている。

2．研究の目的

上記背景を踏まえて、本研究ではゲルマネンを結晶構造内に含有する IV 族層状物質の層間元素制御によって電気伝導特性・熱電特性を制御することに着目した。本研究目的を達成するにあたり、以下 3 段階の目標を設定した： Ge 基板上 EuGe₂ 薄膜のエピタキシャル成長方法の開発、EuGe₂ 薄膜と塩酸反応制御による Eu 元素の H 置換量制御、電気伝導特性の H 置換量依存性評価。

3．研究の方法

(1) 超高真空分子線蒸着法を用いたエピタキシャル EuGe₂ 薄膜の形成

ゲルマネンを含有する層状物質として、Eu 層とゲルマネン層が交互に積層した結晶構造を持つ EuGe₂ を選択した。ゲルマネン由来の高い移動度を実現すべく、高品質薄膜を形成可能な超高真空分子線蒸着法も用いて EuGe₂ 薄膜を形成する。700°C に加熱した Ge 基板に Eu を供給し、基板との固相反応によって EuGe₂ 薄膜をエピタキシャル成長させた。形成した薄膜の構造評価を X 線回折、原子間力顕微鏡などを用いて行った。

(2) EuGe₂ 薄膜の塩酸処理による層間元素制御

形成した EuGe₂ 薄膜を -40°C の塩酸と反応 ($\text{EuGe}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{GeH} + \text{EuCl}_2$) させることで、Eu 元素を脱離し、H 元素を層間に導入する。この反応時間を制御することで膜中に存在する Eu と H 元素の量を制御する。反応後の結晶構造を X 線回折により、組成をエネルギー分散 X 線分光により解析した。形成した薄膜の電気伝導特性を物理特性測定システム PPMS を用いて評価した。

4．研究成果

(1) EuGe₂ 薄膜のエピタキシャル成長条件探索とその物性評価

本課題ではまず、EuGe₂ 薄膜のエピタキシャル成長条件の探索を行った。表面を清浄化した Ge 基板上に Eu を供給することで EuGe₂ を試みた。X 線回折、反射高速電子線回折法の結果から基板温度 500°C 以上で EuGe₂ がエピタキシャル成長していることが観測された。また、原子間力顕微鏡の結果から、基板温度 700°C の場合、薄膜表面粗さが最も小さくなり、平坦な薄膜が形成されることが分かった。以上の結果から、本手法における EuGe₂ 薄膜エピタキシャル成長条件として基板温度 700°C が最適だと結論づけた。

また、形成した EuGe₂ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、バルクと同等の値を示した。

(2) 塩酸処理による Eu_{1-x}GeH_{2x} 薄膜の形成とその電気伝導特性評価

(1) で作製した EuGe₂ を -40°C の HCl と反応させることで Eu_{1-x}GeH_{2x} 薄膜の形成を実施した。先行研究では 24 時間反応させることで Eu 元素が完全に脱離し、GeH 膜が形成されることが報告

されている。本実験では、処理時間を短くし、Eu の脱離量を制御することを試みた。図 1(a) に HCl 処理時間と組成の依存性を示す。反応時間 30 分で Eu がすべて脱離していることが判明した。また、30 分以下の領域で Eu 脱離量を制御できることを見出した。また、それに伴い X 線回折のピーク位置が変化していることも分かった。このことから、層間元素が Eu から H に入れ替わり、層間距離が変化したことが予測される。以上から層間元素の制御に成功し、今まで発見されていない新規層状物質を発見した。

図 1(b) に室温で測定したキャリア移動度の組成依存性を示す。特定の組成 ($x \sim 0.25$) で高いキャリア移動度を示すことが分かった。移動度向上の原因の特定は今後の課題として残っているが、層間元素を制御することで電気伝導特性を制御できることを発見した。

本研究の目的の一つである熱電特性評価は Ge 基板の特性を反映してしまうため、正確な値が評価できなかったが、層間元素の制御による電気特性制御はゲルマネンの実現に向けて重要な成果得た。

また、IV 族元素とは異なるがディラック半金属 YbMnBi_2 薄膜の形成にも取り組み、薄膜を形成することに成功した。本成果も、高移動度ディラック電子を用いた高性能薄膜熱電材料の実現への足掛かりとなる結果である。

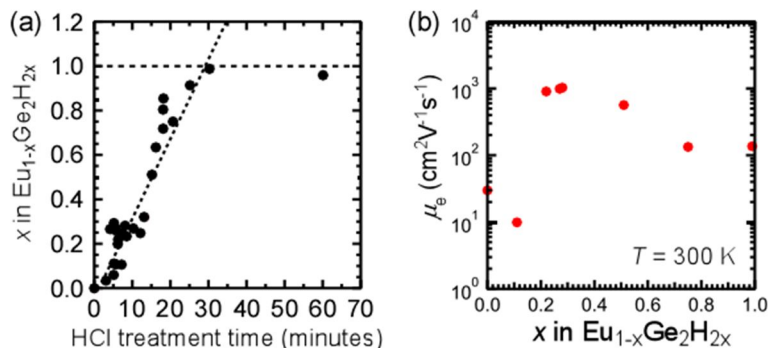


図 1 (a) 組成の塩酸処理時間依存性. (b) 室温キャリア移動度の組成依存性.

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1．発表者名 寺田 史、塚崎 敦 |
| 2．発表標題 分子線エビタキシー法によるトポロジカル半金属YbMnBi ₂ 薄膜の合成 |
| 3．学会等名 第144回金研講演会 |
| 4．発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1．発表者名 寺田 史、塚崎 敦 |
| 2．発表標題 分子線エビタキシー法を用いたAMnBix (A = Eu, Yb) 薄膜合成における Bi供給量と膜中Bi量の相関 |
| 3．学会等名 第145回金研講演会 |
| 4．発表年 2023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 |
|-------|---|-----------------------------|----|
| 研究協力者 | 塚崎 敦 (Tsukazaki Atsuahi) (50400396) | 東京大学 (12601) | |

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 |
|---------|---------|