

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18889

研究課題名（和文）ファンデルワールスエピタキシー法による革新的熱電材料の開発

研究課題名（英文）Development of thermoelectric material using van der Waals epitaxy

研究代表者

塩貝 純一（Shiogai, Junichi）

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30734066

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：2次元層状化合物では、層間が弱いファンデルワールス力で結合されているため、異なる物質の積層を考える場合、目的の物性の創出に対して幅広い物質選択が可能である。本研究では、このような層状化合物固有の特性を活かした革新的な熱電素子の開発を行うことを目的として、単結晶薄膜試料の合成と構造評価、及び磁気輸送特性や熱電特性の評価を行った。今後、これらの物質の積層構造を検討することで、結晶構造に由来する異方的な電子伝導やスピンを活用した新しい熱電効果の観測につながると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、2次元層状化合物がもつ異方的な電気伝導性や熱伝導性に着目し、これらの物質群を使った積層構造における熱電機能を開拓することを目指して、薄膜形状の試料において熱電特性を評価した。2次元な結晶構造を持った新物質薄膜の熱電材料としての知見を得ることができ、今後これらの物質群の積層構造に展開していくことで、更なる機能の開拓が期待できると考えている。

研究成果の概要（英文）：van der Waals epitaxy is an ideal technique for growing two dimensional (2D) materials on arbitral substances and thus, for making heterostructure composed of different 2D materials. By designing proper atomic arrangement, various physical properties and functionalities are expected to emerge. In this study, we fabricated single crystalline thin film of 2D materials for investigating the thermoelectric properties in thin films forms. Our findings will open a new material platform for novel thermoelectric devices using heterostructure composed of exotic 2D materials.

研究分野：薄膜物性

キーワード：層状化合物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

工場や自動車からの排熱や体温などの熱エネルギーを電力に変換して活用する熱電変換素子が環境発電のひとつとして注目されている。効率よく熱エネルギーを電力に変換するための材料開発の設計指針のひとつに、良好な電気伝導性と低い熱伝導性がある。しかしながら、一般的な金属のバルク材料では、物質に関わらず(熱伝導率)/(電気伝導率)=(一定)のウィーデマン・フランツ則があるため、これが高電気伝導率と低熱伝導率の両方を満たす材料開発を困難にしている。これに対し、構造上の工夫として、半導体やセラミックスの薄膜技術を活用したナノスケールの超格子構造が提案されている。これは、超格子化によって2次元界面に高い電気伝導率を持つ伝導層を作ることで、低熱伝導率を確保したまま高電気伝導率を実現する手法である。しかしながら、3次元結晶で作られるこのような積層構造の作製は、格子整合性を担保するために母物質を共通とする希薄ドーピングに限定されていた。

本研究提案では、2次元的な結晶構造をもつ層状化合物に着目した。本物質群は、単原子あるいは数原子層厚さの分子層が積層した結晶構造をしており、原子層面内では隣り合う原子が強い共有結合で結合されている一方、原子層間は弱いファンデルワールス力で結合されている。このため、本物質群の薄膜積層構造を考えた場合、積層方向に隣接する物質や基板物質からの格子歪の影響をほとんど受けない。このため、目的の物性の創出に対して、幅広い物質選択による異種材料の積層構造(ヘテロ構造)の設計が可能である。具体例として、低熱伝導率の絶縁体と、良伝導金属や良熱電物質との多層構造を設計することで、高い電気伝導率を保持したまま熱伝導率が低い高効率熱電素子が期待できる。

さらに熱電機能を高める手法として、スピンの自由度を活用することが挙げられる。固体内に自発的な磁化をもつ強磁性体では、磁化方向と温度勾配と直行方向に起電力が発生する異常ネルンスト効果が観測される。近年、通常の強磁性体だけではなく、スピンの同一線上あるいは同一平面内に無い特異なスピン構造をもつ反強磁性体において、異常ネルンスト効果が発生することがわかってきた。このような層状の結晶構造と特異なスピン構造をもつ化合物では、電気伝導率の異方性とスピンの自由度を活用した優れた熱電材料になり得ると考えた。

2. 研究の目的

以上の背景と設計指針を元に、層状の結晶構造をもち、バルク(数 μm ~mmの塊)で良好な熱電材料として知られている Bi_2Se_3 や、非共面型のスピン配列を有した CrSe の新物質において、真空蒸着法を用いた高品質薄膜の合成を元に、その熱電機能の開拓を目的とする。

3. 研究の方法

Bi_2Se_3 の薄膜合成には、分子線エピタキシー法を用いた。 Bi と Se をそれぞれ1:10の比率でフラックスを供給し、 $\text{InP}(111)$ 基板上に堆積した。また、 CrSe の薄膜合成にはパルスレーザー堆積法を用いた。構造評価にはx線回折及び断面電子顕微鏡を用いた。薄膜試料の電気伝導特性の評価には4端子抵抗の温度依存性を測定した。熱電特性評価には、自作の試料ホルダーを作製し、熱起電力を測定した。

4. 研究成果

(1) Bi_2Se_3 薄膜における熱電効果の起源分離

Bi_2Se_3 は良好な熱電材料であり、バルク単結晶では室温で数 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ のゼーベック係数を示す。また、本物質はトポロジカル絶縁体として知られており、物質内部の伝導と物質表面の金属状態が存在する。通常バルク（直径数 mm 程度の塊）形状の試料では、物質内部の伝導が支配的であり、表面状態は無視できると考えられるが、膜厚が数～数十 nm の薄膜では、電気伝導や熱電効果に表面状態の寄与が顕著に現れると考えられる。そこで本研究では、 Bi_2Se_3 薄膜において、熱電効果の膜厚依存性を評価することで、表面状態を定量的に見積もった。今回作製した 5 nm ~ 30 nm の全ての膜厚で負のゼーベック係数が得られたことから、 n 型の伝導であることを確認した。次に、膜厚が減少するにしたがってゼーベック係数が単調かつ線形に減少する結果が得られたが、膜厚をゼロまで外挿した切片を求めると、およそ -40 $\mu\text{V}/\text{K}$ の値が得られた。ゼロ膜厚の極限で有限のゼーベック係数を示したこの結果は、本物質の熱電効果に金属的なトポロジカル表面状態の寄与があることを示唆しており、今後、本物質を含む薄膜積層構造において、表面状態を活用した熱電材料の開発に取り組みたい。

(2) 非共面的スピン構造をもつ CrSe の薄膜合成と Se 欠損導入による金属化の観測

次に、非共面的なスピン構造をもつことが知られている CrSe 薄膜の合成に取り組んだ。サファイア基板上及び YSZ 基板上で c 軸方向に配向する単結晶薄膜の合成に成功した。さらに Cr/Se 比を制御することで、良好な金属的電気伝導を示す CrSe 薄膜試料が得られた。この金属状態におけるスピン構造を決定するために、低温の磁気抵抗効果とホール効果を調べた。磁気抵抗効果にヒステリシスを伴う負の磁気抵抗効果と、非共面的スピン構造に由来すると考えられる異常ホール効果が観測された。今後、異常ネルンスト効果の結果とともに考察することで、この特異なスピン構造が熱電効果にどのような影響をもたらすのかを明らかにしたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Fujiwara Kohei, Shibata Koya, Nishimura Shunsuke, Shiogai Junichi, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 12
2. 論文標題 L21 ordering of Co2FeSn thin films promoted by high-temperature annealing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 065030 ~ 065030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0093195	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 Shiogai Junichi, Ikeda Junya, Fujiwara Kohei, Seki Takeshi, Takanashi Koki, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 6
2. 論文標題 Electrical detection of domain evolution in magnetic Weyl semimetal Co3Sn2S2 submicrometer-wide wire devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 114203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.114203	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 Shiogai Junichi, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 122
2. 論文標題 Superconducting FeSe membrane synthesized by etching of water-soluble Sr3Al2O6 layer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052602 ~ 052602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0135702	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 Shiogai Junichi, Ikeda Junya, Fujiwara Kohei, Seki Takeshi, Takanashi Koki, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 6
2. 論文標題 Electrical detection of domain evolution in magnetic Weyl semimetal Co3Sn2S2 submicrometer-wide wire devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 114203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.114203	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0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------