

令和 6 年 5 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18881

研究課題名（和文）2次元-3次元構造転移の電界制御による熱スイッチ素子の開発

研究課題名（英文）Thermal conductivity switching by electric-field induced 2D-3D structural phase transition

研究代表者

片瀬 貴義（Katase, Takayoshi）

東京工業大学・元素戦略MDX研究センター・准教授

研究者番号：90648388

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）：本研究では、非平衡(Pb_{1-x}Sn_x)Se固溶体のエピタキシャル薄膜を用いて、2次元 - 3次元（2D-3D）構造転移の電界制御を実現することで、巨大な電気伝導度と格子熱伝導度の変化を利用した熱伝導率スイッチング素子を開発することに挑戦した。(Pb_{1-x}Sn_x)Seエピタキシャル薄膜（ $x = 0.43-0.58$ ）を作製し、Sn濃度 x による相転移温度制御と可逆的な2D - 3D構造転移による約7桁の巨大な抵抗変化を実現した。(Pb_{1-x}Sn_x)Se薄膜を活性層に用いた電気二重層トランジスタを作製し、電場印加による2D - 3D構造転移の可逆制御と2桁以上のシート抵抗変調に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膨大な未利用熱の効果的な削減・有効利用に向けて、外場により固体の熱伝導率を大きく制御可能なデバイスの開発が求められている。本研究では、当研究グループ独自の「2次元(2D) - 3次元(3D)構造転移材料(Pb_{1-x}Sn_x)Se」のエピタキシャル薄膜を用いて、電場印加による結晶構造の次元性と電気抵抗の可逆制御が可能なデバイスを実証した。開発したデバイスを応用することで熱伝導率を大きく制御可能な熱スイッチ素子の実現に繋がると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Electric-field induced transition between two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) structures was demonstrated in epitaxial thin films of nonequilibrium (Pb_{1-x}Sn_x)Se solid solution to develop thermal conductivity switching devices with giant electrical conductivity and lattice thermal conductivity change. Giant modulation in electronic conductivity at 7 orders of magnitude was demonstrated in (Pb_{1-x}Sn_x)Se films by reversible 2D-3D structural transition, where the transition temperature was modulated by changing x values. In addition, electric double-layer transistors using (Pb_{1-x}Sn_x)Se thin films as active layers were fabricated, and the 2D-3D structural transition was controlled by the application of negative gate bias, resulting in a reversible control of the sheet resistance by more than two orders of magnitude.

研究分野：材料科学

キーワード：熱伝導率 薄膜トランジスタ 構造転移

1. 研究開始当初の背景

日本における一次供給エネルギーのうち約 1/3 は電力や動力などに利用されているが、残りの約 2/3 は廃熱として環境中に排出されている。このため、廃熱エネルギーの削減と有効利用は、深刻化するエネルギー問題を解決する重要な課題になっている。フーリエの法則により、物質内を流れる熱量（熱流束）は物質の両端に発生する温度勾配に比例し、その比例係数が熱伝導率である。そのため、熱伝導率が低い材料は断熱材に、熱伝導率の高い材料は放熱材として用いられている。一方、一定の熱伝導率を持つのではなく、一つの材料で熱伝導率を変化させることができれば、場合に応じて流れる熱量を制御することが可能になる。例えば、低温から高温にかけて熱伝導率が急激に増加する材料があれば、低温側では断熱して高温側では逆に放熱する機能を持たせることができる。電圧印加によって電流のオンとオフをスイッチする半導体トランジスタのように、熱流のオンとオフをスイッチすることができれば、局所的な放熱や集熱などを可能にする新しい熱制御デバイスの実現が期待できる。

以上の背景のもと、温度変化によって熱伝導率を大きく変化させる材料や、電場などの外場で駆動する熱制御デバイスの開発が精力的に研究されている。熱伝導率 (κ) は、格子振動の伝搬によって熱が伝わる格子熱伝導率 (κ_{lat}) と、伝導電子によって熱が伝わる電子熱伝導率 (κ_{ele}) の和 ($\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}}$) で表される。原子間結合・配位構造の変化を伴った構造相転移を示す物質では、フォノン速度や平均自由行程の変化によって κ_{lat} を変調させることができる。また κ_{ele} は電気伝導度と比例関係にあるため、強相関電子系酸化物の絶縁体-金属転移などによって、 σ の大きな金属状態と σ の小さい絶縁体状態を変換させることで κ_{ele} を変調させることができる。

最近当研究グループでは、次元性の異なる構造相転移を人工的に発現させるという、上記材料とは全く異なるアプローチで、 κ を大きく変化させる新材料を見出した。結晶構造の異なる 2 次元 (2D) 層状 SnSe と 3 次元 (3D) 岩塩型 PbSe を準安定状態で固溶体 ($(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$) 化させることで、人工的に相境界を形成した結果、温度変化によって 2D 構造と 3D 構造を可逆的に転移させた (T. Katase et al., *Science Adv.* 7, eabf2725 (2021).)。バルク多結晶体であるにも関わらず、2D-3D 構造転移に伴い、3 桁と大きな電気抵抗 (κ_{ele}) 変化を示すと同時に、ダイナミックなフォノン散乱 (κ_{lat}) 変化によって、 κ が急激に 4 倍変化することを見出した (Y. Nishimura et al., *Adv. Electron. Mater.* 8, 2200024 (2022).)。結晶構造の異なる 2D-3D 構造の相境界では、両者の構造エネルギーが拮抗するため、温度だけでなく“電場”でも結晶構造の次元性を制御でき、熱スイッチ素子への応用が期待できる (図 1)。

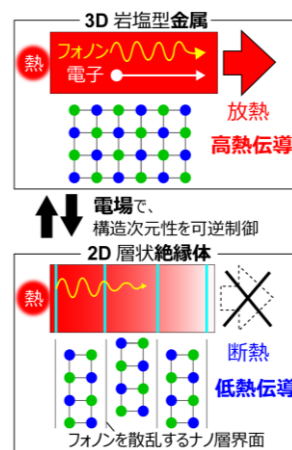


図 1: 本研究で開発する熱スイッチ素子の概念図。

2. 研究の目的

本研究では、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 固溶体のエピタキシャル薄膜を作製し、2D-3D 構造転移の電界制御を実現することで、巨大な電気伝導度と格子熱伝導度の変化を利用した熱伝導率スイッチング素子を開発することを目的とした。まず、固溶体組成 x を調整した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜試料を作製し、組成・温度に対する結晶構造の変化、および、熱電子輸送特性の変化を系統的に評価した。その後、相境界組成の $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜を活性層に用いて、イオン液体をゲート絶縁体層とする電気二重層トランジスタを作製し、電場印加による結晶構造と電気・熱伝導特性の変化を調べる計画で研究を行った。

3. 研究の方法

まず、高温相を室温に凍結させる非平衡合成法により、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ エピタキシャル薄膜を作製した。図 2 左の SnSe-PbSe 系の平衡相状態図 (A.A. Volykhov et al., *Inorg. Mater.* 44, 345 (2008).) に見られるように、平衡状態では 2D SnSe 構造と 3D PbSe 構造が直接接する相境界はなく、中間に混合相領域 2D+3D が存在する。2D 構造 SnSe と 3D 構造 PbSe のように、異なる構造を持つ物質同士は一般的に固溶限が小さく、相境界を共有しない。

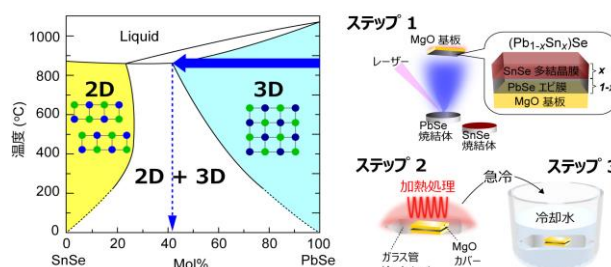


図 3: 2D SnSe-3D PbSe の平衡相状態図 (左)、高温固相反応と急冷処理を組み合わせた薄膜成長法 (右)

一方で、2D 構造 SnSe-3D 構造 PbSe の相状態図において、温度 800°C の高温下であれば 3D 構造 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ の固溶限が $x = 0.5$ 付近まで広がるため、高温固溶体相を室温へ凍結させることを考えた。そこで高温固相反応と急冷処理を組み合わせた薄膜成長法 (図 2 右) によって、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜を作製した。まず KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法により、温度 500°C に加熱した MgO 単結晶基板上に PbSe 層をエピタキシャル成長させた後に、基板温度を室温に戻して多結晶 SnSe 層を積層させた。PbSe 層と SnSe 層の膜厚比により、薄膜全体の Pb と Sn の組成比を制御した。次に、PbSe/SnSe の 2 層膜試料をアルゴン 1 気圧の石英ガラス管に封管し、温度 600°C で 30 分熱処理して固相反応 $((1-x)\text{PbSe} + x\text{SnSe} \rightarrow (\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se})$ をさせた。その後、ガラス管を冷却水に浸漬させて高温から急冷することで、非平衡 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 固溶体相を室温で凍結して安定化させた。

電気二重層トランジスタは、メタルマスクを用いて $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 活性層を MgO(001) 基板上に形成し、ソース・ドレイン・ゲート電極として、Pt 膜をスパッタリングにより室温で成膜した。その後、活性層周辺の電極部分を覆うようにアルミナ保護膜を成膜した。最後に、イオン液体 DEME-TFSI を活性層とゲート電極部分に滴下してからデバイス特性を評価した。

4. 研究成果

4-1. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ エピタキシャル薄膜成長と 2D-3D 構造転移に伴う電気特性変化

まず、PbSe/SnSe 2 層膜の膜厚を調整することによって、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜の Sn 濃度 x に対する相転移温度と電気抵抗変化を調べた。図 3 左に作製した薄膜試料の Out-of-plane XRD パターンを示すが、 $x=0.58$ の組成まで 3D 岩塩型構造の回折ピークのみが見られており、組成 x に対して格子定数が単調に減少している (図 3 右)。このことから、非平衡薄膜成長法によって、イオン半径の小さい Sn が固溶した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜が得られたと言える。

次に得られた $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜について、電気抵抗率の温度変化を調べた (図 3)。作製した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜は全て p 型伝導を示し、どの組成 ($x=0.43-0.58$) の薄膜においても、降温させると 3D 構造から 2D 構造への転移によって電気抵抗率が上昇し、低温から昇温させると、2D 構造から 3D 構造への転移によって電気抵抗率が減少した。Sn 組成 x を増やすことによって、3D 構造から 2D 構造への変化に伴う電気抵抗転移温度 (T_{tran}) が 100 K ($x=0.43$) から 180 K ($x=0.58$) まで増加した。最大 $x=0.58$ においては、2D 構造と 3D 構造の可逆変化によって約 7 桁の巨大な抵抗変化を示すことが分かった。現在、この薄膜試料における熱伝導率の温度変化を計測中である。

次に、相境界組成の $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}$ 薄膜について、X 線回折によって 2D 構造相と 3D 構造相の相分率の温度変化を調べた。室温では 3D 構造相の分率が 100%であったのが、100K 以下の温度では 2D 構造相の分率が 91%になり、3D 構造相から 2D 構造相へ転移したことが確認できた。一方、低温から昇温すると、再び 2D 構造相から 3D 構造相へ戻っていき、室温では 3D 構造相の分率が 100%に到達した。温度変化によって 3D 構造から 2D 構造へ可逆的に転移することが確認できた。

4-2. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ エピタキシャル薄膜を用いた電気二重層トランジスタ

次に相境界組成の $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{Se}$ 薄膜を活性層に用いた電気二重層トランジスタについて電気特性評価を行った。まず、温度 220 K において負のゲート電圧を掃引したところドレイン電流が増幅し、活性層に正孔が蓄積されたことで低抵抗化したと考えられる。一方で、逆に正のゲート電圧を掃引したところドレイン電流が減少しており、電子蓄積によって高抵抗化したと考えられる。

次に、ゲート電圧印加下におけるシート抵抗の温度依存性を評価した (図 5)。ゲート電圧 (V_G)

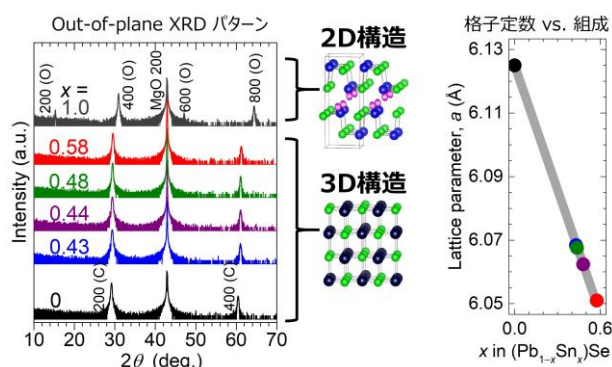


図 3 : (左) $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜の Out-of-plane XRD パターン。比較として SnSe ($x=1$) と PbSe ($x=0$) の XRD パターンを示している。(右) 組成 x に対する 3D 構造 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜の格子定数変化。

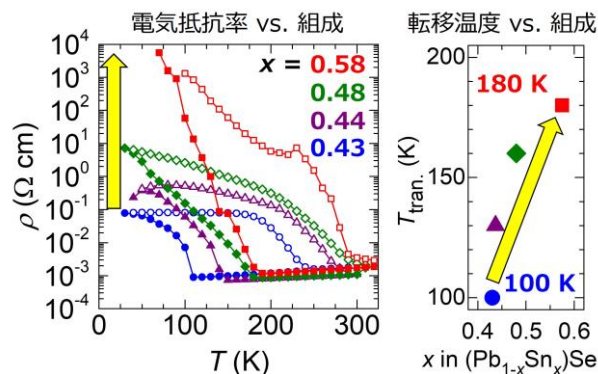


図 4 : (左) $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜の電気抵抗率の温度変化。(右) 組成 x に対する 3D-2D 構造転移温度の変化。

印加前では温度 130K 以下の温度で 3D 構造から 2D 構造への転移によってシート抵抗 (R_{sheet}) が 3 桁増大した。次に最大で +5V の正 V_G を印加したところ、電子蓄積によって高温側 (3D 構造) の R_{sheet} が僅かに増加しただけであった。一方で、負の V_G (正孔蓄積) を印加したところ、負 V_G を増加させるのに伴って、低温 2D 相の R_{sheet} が減少することが分かった。最大で -5.0 V の負 V_G 印加によって、 R_{sheet} が 1/331 に大きく抑制された。なお、負の V_G をオフにすると、再び低温 2D 相の R_{sheet} が 2 桁増加して元の抵抗転移に戻ることが確認された。 V_G 印加前の低温では、膜全体が 2D 高抵抗相であるが、負 V_G 印加によって活性層表面の構造転移が抑制され、 V_G の増加とともに 3D 低抵抗相の膜厚が増加していると考えた。そこで、低抵抗 3D 構造層と高抵抗 2D 構造層の 2 層モデルを用いて、負 V_G に対するトータル R_{sheet} 変化を解析した。その結果、負 V_G に対して 3D 相の膜厚が増加し、最大 -5V の印加で 8.3nm の領域で 2D 相が 3D 相へ変化するために、低抵抗化したと考察した。以上の結果から、電界印加によって 2D-3D 構造転移をスイッチし、2 桁の抵抗変化制御を実現した。今後サーモリフレクタンス法によって、電圧印加下における薄膜の熱伝導率変化を計測する予定である。

まとめ

高温相を室温に凍結させる非平衡合成法により、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ エピタキシャル薄膜 ($x = 0.43-0.58$) を作製した。Sn 濃度 x を増加させることで相転移温度を制御でき、最大 $x = 0.58$ では可逆的な 2D-3D 構造転移によって約 7 桁の巨大な抵抗変化を示すことが分かった。 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 薄膜を活性層に用いた電気二重層トランジスタを作製し、負のゲート電圧印加による 2D-3D 構造転移の可逆制御と、2 桁以上のシート抵抗変調に成功した。

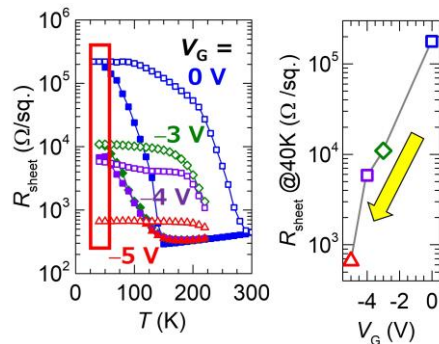


図 5: (左) $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ 電気二重層トランジスタのシート抵抗の温度変化。(右) 印加した電圧に対する温度 40K でのシート抵抗変化。

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 1件）

1. 著者名 Zhongxu Hu, Mari Hiramatsu, Xinyi He, Takayoshi Katase, Terumasa Tadano, Keisuke Ide, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya	4. 巻 6
2. 論文標題 Reversible Thermal Conductivity Modulation of Non-equilibrium (Sn1-xPbx)S by 2D-3D Structural Phase Transition above Room Temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 3504-3513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c00060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Xinyi He, Jinshuai Chen Takayoshi Katase, Makoto Minohara, Keisuke Ide, Hidenori Hiramatsu, Hiroshi Kumigashira, Hideo Hosono, Toshio Kamiya	4. 巻 14
2. 論文標題 High-Mobility Metastable Rock-Salt Type (Sn,Ca)Se Thin Film Stabilized by Direct Epitaxial Growth on a YSZ (111) Single-Crystal Substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 18682-18689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsam.2c01464	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 Akihiro Shiraishi, Shigeru Kimura, Xinyi He, Naoto Watanabe, Takayoshi Katase, Keisuke Ide, Makoto Minohara, Kosuke Matsuzaki, Hidenori Hiramatsu, Hiroshi Kumigashira, Hideo Hosono, Toshio Kamiya	4. 巻 61
2. 論文標題 Design, Synthesis, and Optoelectronic Properties of the High-Purity Phase in Layered AETMN ₂ (AE = Sr, Ba; TM = Ti, Zr, Hf) Semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 6650-6659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00604	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 Takayoshi Katase, Toshio Kamiya	4. 巻 2022
2. 論文標題 Giant electronic conductivity switching driven by artificial modulation of crystal structure dimensionality	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JSAP Review	6. 最初と最後の頁 220418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/jsaprev.220418	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 0件）

1. 発表者名 片瀬貴義
2. 発表標題 新材料開発によるエネルギーデバイスの革新
3. 学会等名 東海 NFRW・東海地区若手チャプタージョイントワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片瀬貴義
2. 発表標題 カルコゲナイド固溶系半導体の2次元-3次元構造転移と熱伝導率変調
3. 学会等名 応用物理学会第6回フォノンエンジニアリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片瀬貴義
2. 発表標題 超高効率エネルギー利用を可能にする新材料・デバイス開発
3. 学会等名 科学工学技術委員会講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片瀬貴義、西村優作、ホ シンイ、只野央将、井手啓介、気谷卓、半沢幸太、平松秀典、川路均、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 準安定(Pb1-xSnx)Se固溶体の合成：2次元-3次元構造転移の誘起と電気・熱伝導率変調
3. 学会等名 日本セラミックス協会第42回電子材料研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片瀬貴義、ホ シンイ、チェン ジンシュアイ、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 (111)配向非平衡岩塩型(Sn,Ca)Seエピタキシャル薄膜のドメイン境界の電気特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第42回電子材料研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片瀬貴義、ホ シンイ、チェン ジンシュアイ、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 高移動度岩塩型(Sn,Ca)Se準安定相のエピタキシャル薄膜成長とキャリア輸送特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片瀬貴義、西村優作、ホ シンイ、只野央将、井手啓介、気谷卓、半沢幸太、平松秀典、川路均、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 準安定(Pb _{1-x} Sn _x)Se固溶体の2次元-3次元構造転移に伴う熱伝導率変調
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ホ シンイ、片瀬貴義、井手啓介、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 ZnO中の水素複合欠陥
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会 第19回研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 フゾンシュ、平松茉莉、ホシンイ、片瀬貴義、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 非平衡(Sn _{1-x} Pbx)S固溶体の格子間Snによる高濃度電子ドーピング
3. 学会等名 日本セラミックス協会第42回電子材料研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 フゾンシュ、平松茉莉、ホシンイ、片瀬貴義、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 (Sn _{1-x} Pbx)S固溶体の非平衡合成と熱・電気特性制御
3. 学会等名 応用物理学会第6回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 フゾンシュ、平松茉莉、ホシンイ、片瀬貴義、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 非平衡(Sn,Pb)S固溶体の合成: 格子間Snによる電子ドーピングと強フォノン散乱
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ホシンイ、チェン ジンシュアイ、片瀬貴義、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 Electronic property of metastable rock-salt type (Sn,Ca)Se thin film with the 180o rotational domain structure
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 樋口龍生、片瀬貴義、半沢幸太、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
2. 発表標題 層状SnSe非平衡相のエピタキシャル膜による安定化と構造・電気特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Xinyi He, Zhang Haoyun, Takumi Nose, Takayoshi Katase, Terumasa Tadano, Keisuke Ide, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya
2. 発表標題 Degenerated hole doping and enhanced thermoelectric figure-of-merit ZT in layered SnSe by isovalent Te ion substitution
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Reserach map https://researchmap.jp/katase

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			
スイス	ウィーン工科大			