

2024 年 6 月 20 日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学
慶應義塾大学

原子鎖が弱結合した擬一次元物質 ZrTe_5 の 大面積薄膜作製技術を開発

— 異常な量子現象や高い熱電性能を生かす次世代素子の実現に期待 —

【発表のポイント】

- 一次元原子鎖が弱い分子間力でつながってできた「擬一次元ファンデルワールス物質 (quasi 1D-vdW) ^(注 1)」の中で代表的なジルコニウムテルライド (ZrTe_5) の大面積薄膜を、従来の剥離方法とは異なる方法で作製する技術を開発しました。
- ZrTe_5 薄膜がアモルファスから結晶相に相変化する際、大きな電気と光学特性変化を示すことを発見しました。
- quasi 1D-vdW 薄膜の開発により、電子デバイスや光学デバイスなどの微細化限界を突破することが期待されます。

【概要】

擬一次元ファンデルワールス物質 (quasi 1D-vdW) は、その独特な一次元原子鎖構造によって量子効果 ^(注 2) を増幅し、従来の二次元物質 ^(注 3) とは異なる特性を示します。特に ZrTe_5 は、そのディラック半金属およびワイル半金属 ^(注 4) としての性質や、異常な量子現象、高い熱電性能などで注目されています。これらの特性を実用的な半導体デバイスに応用するために、大面積な ZrTe_5 薄膜の成膜手法が求められています。

東北大学材料科学高等研究所 (WPI-AIMR) の双逸助教と須藤祐司教授 (大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻 兼 東北大学材料科学高等研究所) 並びに東北大学グリーン未来創造機構グリーンクロステック研究センターの齊藤雄太教授と東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻安藤大輔准教授、慶應義塾大学理工学部のポール フォンス教授らの研究グループは、半導体産業で一般的なスパッタリング法 ^(注 5) を用い、アモルファス相から結晶相への相変化を利用することで、大面積な ZrTe_5 薄膜を製造できることを実証しました。この相変化により、薄膜の抵抗率は 4 桁もの大幅な減少を示し、光学バンドギャップ ^(注 6) も大幅に縮小しました。

本成果は ZrTe_5 を含む一次元材料の基礎的理解を深めるとともに、量産可能な製造方法の開発につながります。

本成果は、2024 年 6 月 8 日に材料科学分野の専門誌 Journal of Materials Science & Technology に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

近年、黒リンや遷移金属カルコゲナイド ($\text{MX}_{3\sim5}$, M = 遷移金属、 X = 硫黄 (S)、セレン (Se)、およびテルル (Te)) などの擬一次元ファンデルワールス物質 (quasi 1D-vdW) が、その特異な電氣的、光学的、機械的特性から材料科学の分野で注目を集めています。quasi 1D-vdW とは、原子鎖方向には強い共有結合により原子が配列しながら、各鎖の間は弱い vdW 作用により結合している物質のことです (図 1)。この quasi 1D-vdW 構造は、量子効果を増幅させる能力を持ち、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) などの二次元 vdW 物質とは異なる特性を持つことが知られています。このような特徴から一次元原子鎖を用いることで原子層スケールの電子デバイスが実現可能であり、従来の二次元 vdW 物質を凌駕する超微細電子デバイスへの応用が期待されています。

その中でも ZrTe_5 は、ディラック半金属およびワイル半金属といったユニークな電気特性を持ち、数多くの異常な量子効果や優れた熱電特性を持つことから盛んに研究されています。半導体デバイスへの利用も期待されており、応用のため ZrTe_5 薄膜の大面积成膜を行う技術の実現が課題となっていました。従来の手法では、バルク単結晶から機械剥離によりマイクロメートルサイズの小さな薄片の試料を得ていましたが、この手法は従来の半導体プロセスと互換性がなく、実用化への障壁となっていました。

今回の取り組み

以上の背景の下、東北大学材料科学高等研究所の双逸助教、須藤祐司教授 (大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻、兼東北大学材料科学高等研究所) は、東北大学グリーン未来創造機構グリーンクロステック研究センターの齊藤雄太教授、東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻の安藤大輔准教授、産業技術総合研究所の畑山祥吾研究員および慶應義塾大学理工学部のポール フォンス教授らと共同で、半導体産業で広く使用されている物理蒸着法 (PVD) プロセスであるスパッタリング成膜プロセスと、その後の熱処理プロセスを用いた二段階プロセスにより ZrTe_5 薄膜の大面积作製に成功しました (図 2)。この二段階プロセス技術は、 MoTe_2 や MoS_2 などの TMD の大面积成膜手法としても知られており、アモルファス薄膜をスパッタリング法により作製し、それを熱処理によって結晶化させることで規則的に配列した二次元層状物質の成膜を行うものです。

また、アモルファス ZrTe_5 が 1D-vdW ZrTe_5 へと結晶化するに伴い、電気抵抗率が四桁ほど低下することも分かりました。さらに、結晶性 quasi 1D-vdW ZrTe_5 は、約 0.16 eV の小さなバンドギャップを持つのに対し、アモルファス ZrTe_5 のバンドギャップは 0.91 eV と大きく、アモルファスから結晶への相変化により光学特性やバンド構造が大きく変化することが分かりました (図 3)。こ

の相変化に伴う光学特性変化は、書き換え型光ディスクや相変化メモリデバイスに使用される $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)^(注7) などのカルコゲナイド相変化材料で一般的に観察される現象と同様のものですが、 ZrTe_5 ではアモルファス/結晶の相変化に伴う大きなバンドギャップ変化 ($\Delta = 0.75 \text{ eV}$) が見られました。これは一般的な相変化材料で報告されている変化 ($\Delta = 0.2 \text{ eV}$) を上回る非常に大きな変化です。

さらにラマン分光^(注8) および硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)^(注9) を用いて、その大きなバンドギャップ変化を調査したところ、アモルファス ZrTe_5 には Zr-Zr および Te-Te のホモポーラ結合^(注10) が顕著に存在することが明らかとなりました。また quasi 1D-vdW 構造への結晶化により、それらの結合が徐々に破壊され、新しい Zr-Te 結合に置き換えられることが確認されました (図 3)。

今後の展開

本研究では、これまでにないアプローチで、擬一次元 vdW 材料である ZrTe_5 の大規模な薄膜成長を達成しました。得られた quasi 1D-vdW の ZrTe_5 薄膜は、 $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ の電気抵抗率と 0.16 eV のバンドギャップを示し、これはバルク ZrTe_5 の特性とほぼ一致します。

今後、研究グループは本研究成果を基に、 ZrTe_5 薄膜の優れた特性を活用し、次世代のトランジスタや光検出器、熱電デバイスの開発を目指します。特に ZrTe_5 の特異なトポロジカル構造により、高感度な光検出器を実現できる可能性があります。成膜プロセスの更なる最適化と材料特性の評価を進め、より高品質な quasi 1D-vdW ZrTe_5 薄膜の実現を目指します。また ZrTe_5 以外の擬一次元材料についても同様の手法を適用し、より広範な応用可能性を探っていきます。

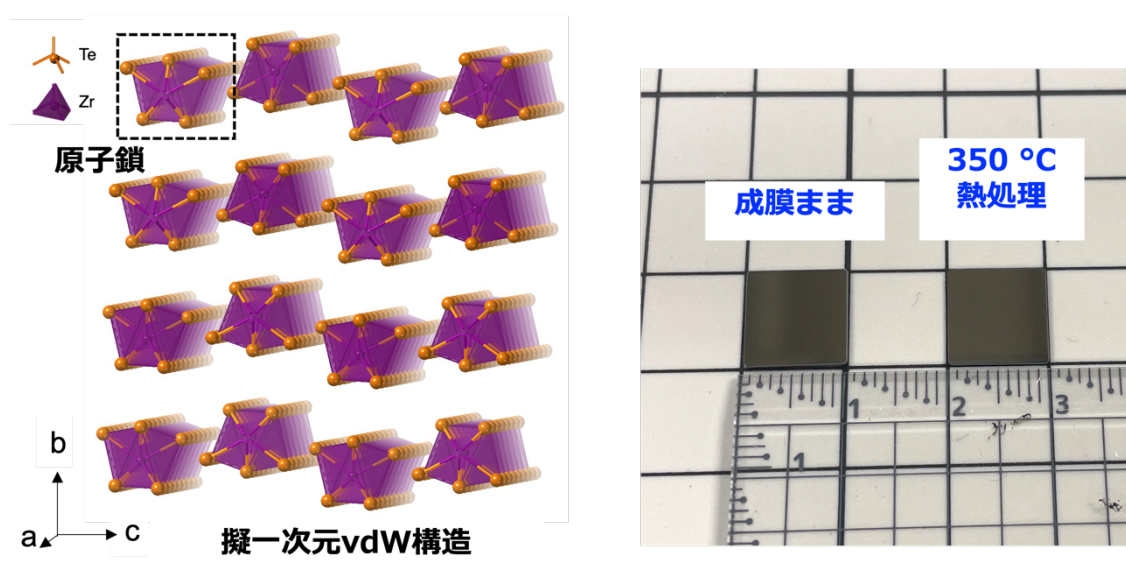


図 1. ZrTe_5 材料の結晶構造 (左)。ガラス基板 (サイズ $1 \times 1 \text{ cm}^2$) 上に成膜された ZrTe_5 薄膜の成膜ままと熱処理後の写真 (右)。

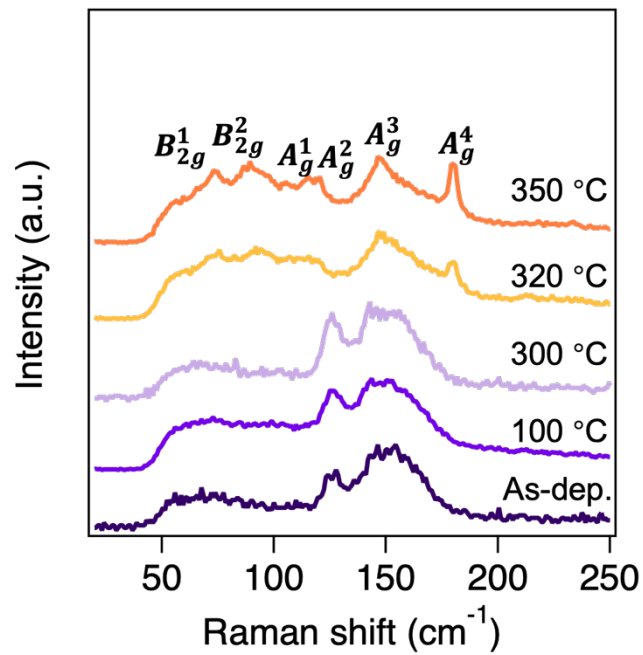


図 2.さまざまな温度でアニーリングされた ZrTe_5 薄膜のラマン分光スペクトル。

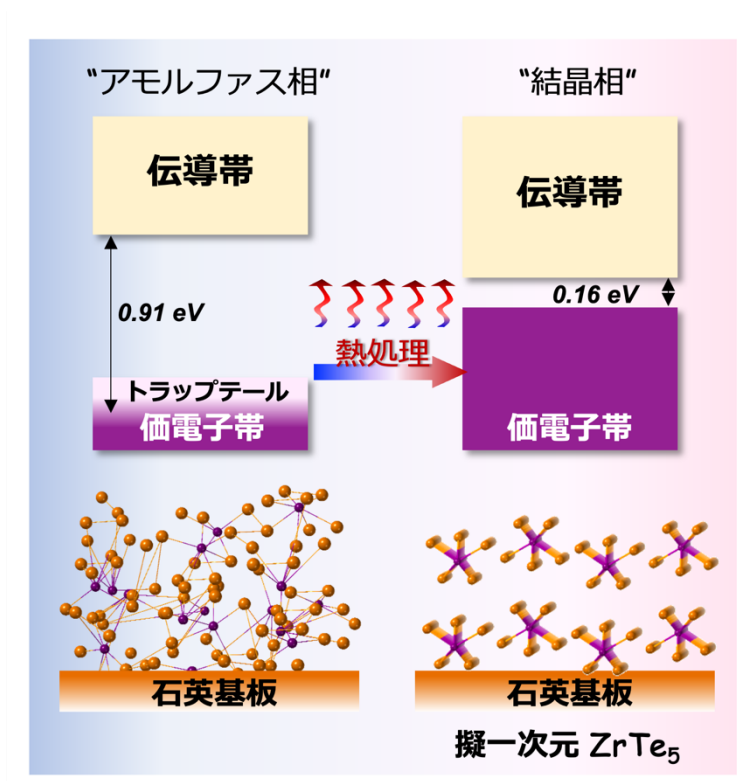


図 3. ZrTe_5 材料のバンド構造と局所的な原子配置の模式図。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費（助成番号 JP21H05009、JP22K20474、JP22K20474）、村田学術振興・教育財団、ヒロセ財団、池谷科学技術振興財団の助成を受けて遂行されました。また、研究の一部は、国立研究開発法人情報通信研究機構（NICT）（03701）の委託研究により遂行されました。また、HAXPES の測定は SPring-8 の BL09XU にて実施されました（課題番号: 2022A1575）。

【用語説明】

注1. 擬一次元ファンデルワールス物質（quasi 1D-vdW）

一次元原子鎖構造を持ち、それぞれの原子鎖が弱いファンデルワールス力で結合している物質を指します。この構造により、特異な電氣的、光学的、機械的特性が現れます。

注2. 量子効果

物質がナノスケールにスケーリングされたときに顕著になる物理現象を指します。具体的には、電子の波動性、量子トンネル効果、エネルギー準位の離散化などがあります。これらの効果は、物質の電氣的、光学的、機械的特性に大きな影響を与え、従来のマクロスケールでは見られない特性を示します。特に一次元ファンデルワールス物質では、これらの量子効果が強調され、ユニークな特性を発現します。

注3. 二次元物質

原子間の結合は層内で閉じているが、それら層間は弱いファンデルワールス力で結合している結晶構造を持つ物質。

注4. ディラック半金属およびワイル半金属

固体物理学における特殊な状態を示す物質で、ディラックフェルミオンまたはワイルフェルミオンと呼ばれる擬似粒子が低エネルギー準位で存在します。

注5. スパッタリング法

物理蒸着法（PVD）の一つで、ターゲット材料を高エネルギーのイオンで衝撃し、その結果として飛び出した原子を基板上に堆積させる方法です。この技術は、薄膜材料の製造に広く用いられています。

注6. バンドギャップ

半導体や絶縁体のエネルギーバンド構造において、価電子帯と伝導帯の間に存在するエネルギーの差を指します。このギャップの大きさは、材料の電氣的お

よび光学的特性に大きく影響します。

注7. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)

GST は、アモルファス相と結晶相間の相変化に伴って大きな光学反射率変化を示すため、PCRAM に先立って光記録ディスクに実用されました。GST は、相変化に伴い大きな電気抵抗変化も示すため、PCRAM (相変化メモリ) 用材料としても実用されています。

注8. ラマン分光

光の散乱現象を利用して物質の分子振動や結晶格子の状態を分析する技術です。材料の特性や変化を非破壊的に調べることができます。

注9. 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)

エネルギーが比較的高い (10 keV 以上) 硬 X 線を用いて物質の表面から放出される光電子を分析する技術です。通常の光電子分光 (XPS) よりも深い距離までの物質の化学組成や電子状態の詳細な情報を得ることができます。

注10. ホモポーラ結合

ホモポーラ結合は、同じ元素間の共有結合を指します。例えば、Zr-Zr や Te-Te の結合がこれに該当します。この結合が存在することで、材料の特性が大きく変わることがあります。

【論文情報】

タイトル : Amorphous-to-crystalline transition-induced two-step thin film growth of a quasi-one-dimensional penta-telluride ZrTe_5

著者 : Yi Shuang^{*1}, Yuta Saito, Shogo Hatayama, Paul Fons, Ando Daisuke and Yuji Sutou^{*2}

責任著者 :

^{*1} 東北大学材料科学高等研究所 助教 双 逸

^{*2} 東北大学大学院工学研究科 教授 須藤 祐司

掲載誌 : Journal of Materials Science & Technology

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.05.039>

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030224006182>

【問い合わせ先】

（研究に関すること）

東北大学材料科学高等研究所

助教 双 逸

TEL:022-795-7339

Email: shuang.yi.e3@tohoku.ac.jp

東北大学大学院工学研究科

教授 須藤 祐司

TEL:022-795-7338

Email: ysutou@material.tohoku.ac.jp

（報道に関すること）

東北大学材料科学高等研究所（WPI-
AIMR）

広報戦略室

TEL: 022-217-6146

Email: aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

慶應義塾広報室

TEL: 03-5427-1541

Email: m-pr@adst.keio.ac.jp