

Oral presentation | 13 Semiconductors : 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

📅 Fri. Mar 14, 2025 9:00 AM - 11:30 AM JST | Fri. Mar 14, 2025 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏠 K210
(Lecture Hall Bldg.)

[14a-K210-1~9] 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

Tetsuji Kume(Gifu University), Shunya Sakane(Ibaraki University)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[14a-K210-1]

Ca substitution effects on thermoelectric properties in SrSi₂

○Motoharu Imai¹ (1.NIMS)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[14a-K210-2]

Transport properties of the single crystals InGaO₃(ZnO)_n via thermoelectric properties

○Naoki Kase¹, Hayaki Mineo¹, Maya Yoshida¹, Tadahito Inoue¹, Yuto Uruma¹, Yusuke Kawamura¹, Nobuaki Miyakawa¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[14a-K210-3]

Thermal conductivity measurement of Mg₂Si thermoelectric materials under high pressure

○YOSHIHISA Mori^{1,2}, RYO Okami², YUKA Akimoto¹, Takashi Yoshino³ (1.Okayama Univ. of Sci, 2.Okayama Univ of Sci, 3.Okayama Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[14a-K210-4]

Phonon Dynamics Analysis of Mg₂Si through Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations

○Kosuke Shimano¹, Takehiro Ota², Kenichiro Takakura², Shunya Sakane¹, Haruhiko Udono¹ (1.Ibaraki Univ., 2.Kumamoto KOSEN)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[14a-K210-5]

Fabrication of Mg₂Si-PD linear array for SWIR image sensor (II)

○Ryosuke Furuta¹, Kaito Ojima¹, Hideto Takei¹, Hibiki Katumata¹, Shunya Sakane¹, Haruhiko Udono¹ (1.Ibaraki Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[14a-K210-6]

Synthesis and characterization of In/Cu doped ternary Ge clathrate films

○(M1)Koji Yasuoka¹, Tun Naing Aye², Rahul Kumar³, Himanshu S. Jha^{1,2}, Fumitaka Ohashi^{1,2}, Tetsuji Kume^{1,2} (1.GNST, Gifu Univ., 2.Faculty of Engineering, Gifu Univ., 3.NIT, Gifu College.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[14a-K210-7]

Synthesis of SiGe alloy clathrate films with Ge coated Si substrate

○(M2)Kengo Nishio¹, Himanshu. S Jha¹, Fumitaka Ohashi¹, Tetsuji Kume^{1,2} (1.GNST. Gifu Univ., 2.FE. Gifu Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[14a-K210-8]

Optimization of topological insulator $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ growth conditions

○Yuta Yamagata¹, Yuto Hiura¹, Yoshikazu Terai¹ (1.Kyushu Inst. of Tech.)

◆ English Presentation

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[14a-K210-9]

Observation of band structure in Bi-MoS₂ contacts

○Ruihan Wang¹ (1.Science Tokyo)

SrSi₂の熱電特性に対する Ca 置換効果

Ca substitution effects on thermoelectric properties in SrSi₂

○今井 基晴¹ (物質・材料研究機構¹)

○Motoharu Imai¹ (NIMS¹)

E-mail: IMAI.Motoharu@nims.go.jp

はじめに: SrSi₂は300Kで比較的大きな無次元性能指数 ZT (~ 0.15)を持つことから室温付近での熱電変換材料として注目されている。[1]。ここで、 ZT は、電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ 、温度 T を用いて以下のように定義される量である: $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ 。SrSi₂はワイル半金属候補物質としても注目されていたが[2]、我々はSrSi₂は従来通りナローギャップ半導体であることを報告している[3,4]。我々は、SrSi₂の ZT の向上を図るため、SrSi₂のSr原子の一部を同族元素であるBa原子で置換した試料Sr_{1-x}Ba_xSi₂を合成しBa置換が熱電特性に及ぼす効果を調べた[1]。その結果、300Kでの ZT 値は0.2まで上昇した。

本研究では、SrSi₂のSr原子の一部を、同族元素であるCa原子で置換した試料Sr_{1-x}Ca_xSi₂を合成し、Ca部分置換が熱電特性に及ぼす効果を調べた。

実験:モル比 1.01(1-x_s) : 1.01x_s : 2 (x_s = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3)の Sr, Ca, Si の混合物をアーク溶融し、Sr_{1-x_s}Ca_{x_s}Si₂ を合成した。更に、アーク溶融試料に対して放電プラズマ焼結(SPS)処理を行い試料を作成した。作成した試料の相の同定は、粉末 X 線回折、電子プローブマイクロ分析(EPMA)で行った。熱電特性は物理特性測定装置 Dynacool を用いて測定した。

結果:x_s = 0.0, 0.1, 0.2 のアーク溶融試料は SrSi₂ 相単相であったが、x_s = 0.3 のそれは SrSi₂ 相と CaSi₂ 相の混合相であった。図1に Sr_{1-x_s}Ca_{x_s}Si₂ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。x の増加とともに、 ρ の温度依存性は半導体的なものから金属的なものに変化し、 ρ の値は減少した。当日は S 、 κ 、 ZT の x 依存性についても報告する予定である。

謝辞:本研究の一部は科学研究費補助金(22H00268, 21H01365)の助成を受けました。

参考文献: [1] S. K. Singh et al., *Intermetallics* **127**, 106981 (2020) and references therein. [2] S.M. Huang et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 1180 (2016). [3] M. Imai et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032102 (2005). [4] M. Imai, submitted.

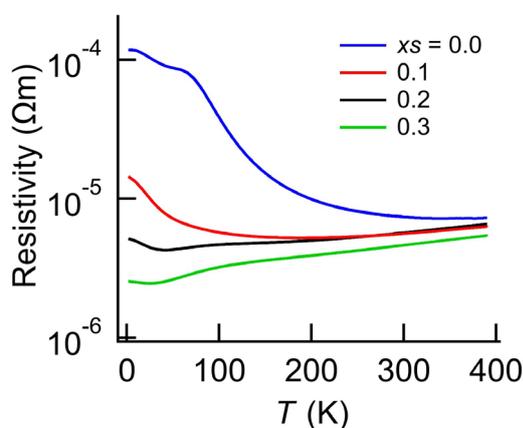


図1 Sr_{1-x_s}Ca_{x_s}Si₂ の電気抵抗率の温度依存性

熱電物性から見た $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ 大型単結晶のバルク輸送特性

Transport properties of the single crystals $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ via thermoelectric properties

東理大先進工, °加瀬 直樹, 峯尾 隼綺, 吉田 麻彩, 井上 禎人, 漆間 由都, 河村 優介, 宮川 宣明

Tokyo Univ. of Sci., °Naoki Kase, Hayaki Mineo, Maya Yoshida, Tadahito Inoue, Yuto Uruma,

Yusuke Kawamura, Nobuaki Miyakawa

E-mail: n-kase@rs.tus.ac.jp

$(\text{InGaO}_3)_m(\text{ZnO})_n$ (以下 IGZO-mn を表記)で表される透明酸化物半導体は、高い透明度・電子移動度・極めて低いリーク電流などから電子デバイスへの応用化が期待されており、液晶ディスプレイなどに利用される薄膜トランジスタ(TFT)に採用されている。しかし、これらのバルク物性については大型単結晶育成が困難であることから、理解は進んでおらず未解明の部分が多く残されていた。このような背景のもと、我々の研究グループでは 9 気圧下における Optical Floating Zone (OFZ)法によって初めて $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$)の大型単結晶の育成に成功している[1,2,3]。本研究では、我々が育成した大型単結晶を用いて、輸送特性を理解する上で重要な有効質量 m^* を明らかにすることを目的として熱電特性の研究を行った。

育成に成功した大型単結晶試料 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ ($n = 1, 2, 3$)を用いて面内方向の電気伝導度 σ_{ab} 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ の3つの物理量を同時に測定し、出力因子 PF 、無次元性能指数 ZT を算出した。

As-grown 試料における電気伝導度は大きな温度依存性を示さず、典型的な縮退半導体的な振る舞いを示した。ゼーベック係数の値は ZnO の枚数にかかわらずキャリア密度(n_e)に依存した。キャリア密度とゼーベック係数の関係を調べると、 ZnO の枚数にかかわらず有効質量 m^* の値が 0.2 の理論曲線によく一致した。過去の報告における有効質量の値は ZnO の枚数に関わらず 0.16 程度であることが報告されており、この値よりもバルク結晶の値は若干大きいことがわかった。また Ga を含まない $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ についても同様に測定を行なった。 S の値は 10^{20} cm^{-3} 程度のキャリア帯ではほとんど変化しないが、 10^{19} cm^{-3} 程度の領域から m^* の値は 0.1 の理論曲線に一致する結果が得られた。また $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ の熱伝導率 κ は ZnO の枚数にかかわらず、酸素アニールにより n_e を減少させると増大した。これは酸素欠損が埋められたことによる、平均自由行程 l の増大に伴う現象だと考えられる。一方で $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ は酸素アニールに伴い減少する振る舞いが見られた。

当日は、これらの物質の比熱測定の結果についても併せて報告し、輸送特性について緩和時間 τ や群速度 v の観点からの議論を行う。さらに PF や ZT に関する発表も同時に行う。

[1] Y. Tanaka *et al*, Cryst Eng Comm, **21** 2985-2993 (2019).

[2] N. Kase *et al.*, Cryst Eng Comm, **24** 4481-4495 (2022).

[3] N. Kase *et al.*, APL Mater., **12** 081122 (2024).

高圧下における Mg_2Si 熱電材料の熱伝導測定

Thermal conductivity measurement of Mg_2Si thermoelectric materials under high pressure

岡理大理¹, 岡大惑物研² ○ 森 嘉久¹, 大上 亮¹, 秋元 優花¹, 芳野 極²

Okayama Univ. of Sci.¹, Okayama Univ.²

○Yoshihisa Mori¹, Ryo Okami¹, Yuka Akimoto¹, Takashi Yoshino²

E-mail: yoshihisa-mori@ous.ac.jp

熱電材料の性能は、ゼーベック係数 $S[V/K]$ ・電気伝導率 $\sigma[1/\Omega \cdot m]$ ・熱伝導率 $\kappa[W/m \cdot k]$ によって求められる無次元性能指数 ZT で評価される。高圧技術を活用することにより格子を直接的に制御することが可能で、その格子の変化によって熱電性能も変化する。そこで当研究室では、 Mg_2Si 熱電変換素子における高圧下での熱電性能について研究を進めており、6軸マルチプレス装置を用いて、ゼーベック係数と電気伝導率からなるパワーファクターの圧力依存性について報告してきた。今回は、高圧セルの構造を改良することで熱伝導率も同時に測定し、同じ圧力環境下での ZT を測定することを目指した。また、それと並行して熱伝導率の理論計算も実施し、実験と理論計算の結果を比較しながら高圧下における Mg_2Si 熱電材料の熱伝導率を評価した。

熱伝導率測定には周期加熱法を採用し、1 GPa の圧力下で (1) 温度：100°C ~ 600°C (2) 周期：10 sec, 60 sec (3) 温度幅：±5°C の条件で測定した。2つの加熱ヒーターは独立制御が可能となっており、一方の温度を固定した状態で、もう一方を変調させ、その時の試料両面を温度測定することで、試料内の熱流の速度が測定できる。時間に対する温度の測定結果を Fig.1 に示す。左右の拡大図は試料両面の温度測定結果で、変調周期がそれぞれ 10 sec(右)と 60 sec(左)である。変調周期が短い場合(右)は、試料両面の温度に位相差が生じ、その位相差から熱伝導を算出した。周期が長くなると(左)位相差は見えなくなるが、試料内部には温度差が生じているので、その温度差と生じている熱起電力からゼーベック係数を算出した。また、試料両面の温度を一致させることで、その温度における電気抵抗が測定可能となるので、2つのヒーターを同じ温度状態を保持しながら温度変化させることで、4端子法による電気抵抗の温度変化が測定可能になる。電気伝導率や熱伝導率を求めるには、高圧下における試料の正確なサイズパラメータが必要になるが、今回は圧力が低いので、1 GPa における格子歪の値を仮定して計算した。上記の仮定及びプロセスを経ることで、同じ高圧セルの実験で ZT を導出することに成功した。

比較のために実施した理論計算には、古典分子動力学のシミュレーションである LAMMPS を用い、熱伝導率には Green-Kubo 公式を用いた。熱伝導率の温度依存性に関する実験と理論の結果を Fig.2 に示す。双方とも、温度の上昇に伴って熱伝導率が低下する傾向を示す結果となった。

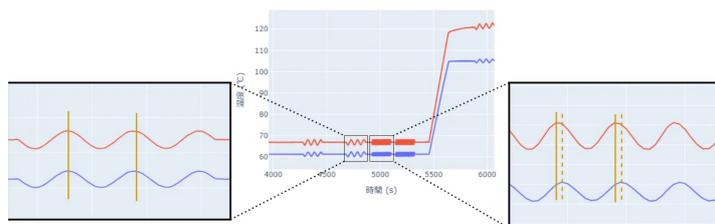


Fig 1: Measurement of temperature variation on both sides of a sample under pressure. The enlarged images on the left and right show the results for a modulation period of 60 seconds and 10 seconds.

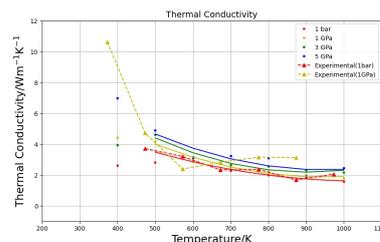


Fig 2: Thermal conductivity vs. temperature. Experimental and simulated data show the same trend.

Mg₂Si のラマンスペクトルと第一原理計算による フォノンダイナミクス解析

Phonon Dynamics Analysis of Mg₂Si through Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations

茨城大¹, 熊本高専² ◦島野 航輔¹, 太田 岳宏², 高倉 健一郎², 坂根 駿也¹, 鶴殿 治彦¹

Ibaraki Univ.¹, Kumamoto KOSEN² ◦Kosuke Shimano¹, Takehiro Ota², Kenichiro Takakura²,

Shunya Sakane¹, Haruhiko Udonon¹

*E-mail: 24nm625l@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】

Mg₂Si は逆蛍石型の結晶構造を持つ、バンドギャップエネルギーが約 0.6 eV の間接遷移型半導体であり、短波長赤外域の受光素子や熱電変換材料として期待される^[1-3]。前回、我々は、Bi または Sb を数%添加した高不純物濃度の Mg₂Si 結晶において、259cm⁻¹ 付近の F_{2g} モードピーク位置^[4] が不純物添加量に依存して低波数側にシフトすることを報告した^[5]。そして、このピークシフトが結晶格子の歪みに起因して発生している可能性を指摘した^[5]。今回、Mg₂Si のラマンスペクトルと不純物の関係をより詳細に調査するため、より波数分解能の高いラマン分光測定装置で測定を行うと共に、第一原理計算により歪みとピークシフトの関係を調査したので報告する。

【実験方法】

Mg₂Si 結晶の成長は垂直ブリッジマン法または垂直温度勾配法で行った。Bi, Sb 不純物は、成長原料の Mg と Si の仕込み組成 2:1 に対して +0~3.0at% の範囲で仕込んだ。成長結晶を切り出し、鏡面研磨を行ったのち、顕微ラマン分光測定装置 (LabRAM HR Evolution) を用いて励起レーザ波長 633nm でラマン分光測定を行った。得られた結果をローレンツ関数でフィッティング解析を行った。また、不純物添加による結晶格子の歪みを考慮し、第一原理計算 (Quantum Espresso) でフォノン分散関係の計算を行うことで、歪みによるピーク位置のシフト量を評価した。

【実験結果】

波数分解能が高い装置でラマン分光測定を行ったところ、確かに不純物添加に依存したピーク位置のシフトが起きていることが判明した。また、歪みを導入した Mg₂Si に対して第一原理計算でフォノン分散関係の計算をすると、Γ点での F_{2g} モードが歪みに応じてシフトすることが確認できた。そこで実験によるピーク位置のシフトと、計算による Γ点での F_{2g} モードのシフトを照らし合わせたところ、傾向がおおむね一致することが分かった。

【参考文献】

- [1] H. Udonon *et al.*, *J. Phys. Chem. Sol.*, 74(2013) 311.
- [2] H. Udonon *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54(2015) 07JB06.
- [3] 鶴殿治彦, 応用物理 88(2019) 797.
- [4] C. J. Buchenauer and M. Cardona., *Physical Review B*, vol. 3, 8(1971) 2504.
- [5] 島野他, 2024 年秋季応用物理学会, 18a-A24-9.

短波赤外イメージセンサに向けた Mg_2Si -PD リニアアレイの試作(II)

Fabrication of Mg_2Si -PD linear array for SWIR image sensor (II)

茨城大, °古田良輔, 尾嶋海人, 武井日出人, 勝俣響, 坂根駿也, 鵜殿治彦*

Ibaraki Univ., °R.Furuta, K.Ojima, H.Takei, H.Katumata, S.Sakane, H.Udono*

*E-mail: udono@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】

我々は、短波長赤外 (SWIR) 領域 (波長 0.9-2.5 μ m) のイメージセンサの汎用普及を目指して Mg_2Si 基板を用いた安価なフォトダイオード (PD) アレイの開発に取り組んでいる^[1-3]。これまでに、 Mg_2Si の反応性イオンエッチング (RIE)^[4]など、個別のプロセスに関する研究成果を報告し、前回、画素サイズが 80 μ m 角、画素ピッチ 200 μ m で作製した 8 画素の Mg_2Si -PD リニアアレイの電気特性および光応答性について報告した^[5]。今回、更なる多画素化に向けて Mg_2Si -PD リニアアレイの作製条件を検討し、その特性を評価するとともに微細化の問題点を検討した。

【実験方法】

基板は垂直ブリッジマン法によって成長させた高純度の n 型 Mg_2Si 基板から大きさ 4mm 角程度に切り出し、準備した。裏面にはオーミック電極として Al を熱拡散によって形成し、基板表面にプラズマ CVD 装置によって SiO_2 を成膜した後、フォトリソグラフィによってパターンニングを行い、Ag をスパッタによって膜厚 20nm、10nm の 2 条件で堆積した。その後、熱拡散によって pn 接合を形成し、リフトオフにより Au/Ni の電極形成を行った。最後に Ag 残渣除去のため RIE を行い、PD アレイを作製した。

【実験結果と考察】

Fig.1 に試作した Ag スパッタ膜厚 20nm、画素サイズ 50 μ m 角、ピッチ 80 μ m の PD リニアアレイの一部光学顕微鏡写真を示す。基板上的各電極で I-V 測定を行ったところ、どちらの Ag 膜厚のデバイスでもすべての電極で既報の単一 PD^[4,5]と同様に整流性が確認できた。さらに分光感度測定においても両 Ag 膜厚ともに既報の単一 PD と同等の受光感度が得られた。詳細な電気特性および分光特性評価結果と微細化の問題点については当日報告する。

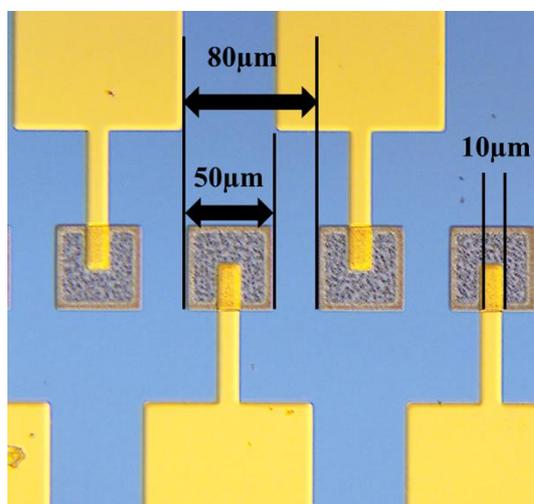


Fig. 1. Microphotograph of Mg_2Si pn junction PD arrays

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費補助金(23H01440)、JST A-STEP (JPMJTR21RB, JPMJTR22R3)、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業(JPMXP1224NM0004)の支援を受けた。

【参考文献】 [1] H. Udono et al., J. Phys. Chem. Sol.,74(2013)311. [2] 鵜殿、応用物理 88(2019)797. [3] 鵜殿、レーザー研究 50(2022)570. [4] 今泉他,2023 年春季応用物理学会 15p-A403-7. [5] 鵜殿他,2024 年応用物理学会春季学術講演会 17p-B1-6.

In または Cu を添加した三元系 Ge クラスレート薄膜の作製及び評価

Synthesis and characterization of In/Cu doped ternary Ge clathrate films

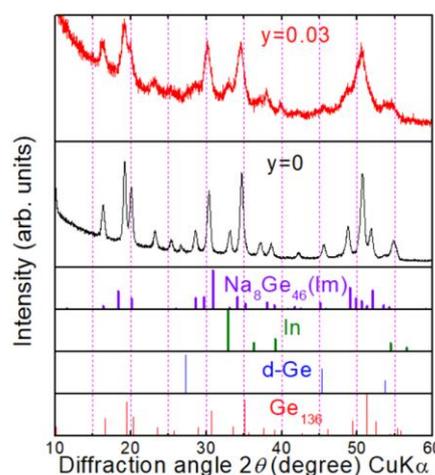
岐阜大院自¹, 岐阜大工², 岐阜高専³ ○(M1)安岡 光司¹, Tun Naing Aye²,Rahul Kumar³, Himanshu S. Jha^{1,2}, 大橋 史隆^{1,2}, 久米 徹二^{1,2}GNST, Gifu Univ¹, Faculty of Engineering, Gifu Univ², NIT, Gifu College³(M1) K. Yasuoka¹, Tun Naing Aye², R. Kumar³, H. S. Jha^{1,2}, F. Ohashi^{1,2}, T. Kume^{1,2}

Email: yasuoka.koji.n3@s.gifu-u.ac.jp

我々の研究室では、サファイア基板に Na を内包した II 型クラスレート $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$ (IV = Si or Ge, $0 \leq x \leq 24$) の薄膜を作製する方法を開発してきた[1]。クラスレートのケージ骨格を形成する IV 族元素を他の元素に一部置換することは、物性に大きな変化を引き起こすとされている。このような元素置換は I 型構造において多く研究されているが II 型構造では少なく、特に $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ のようなゲスト量を制御できる II 型クラスレートの元素置換の研究例は、本グループから報告した $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ のみである[2]。本研究では、さらなる II 型 Ge クラスレートの元素置換ひいては新しい物性やその制御の可能性を探るため、In 及び Cu を置換した構造 II 型クラスレート $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 及び $\text{Na}_x(\text{Cu}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ [3] の膜状合成を試みた。

試料の作製方法としてまず、サファイア基板に In-Ge 及び Cu-Ge 混合膜を RF マグネトロンスパッタリング法により成膜した。その後、小型真空蒸着熱処理装置(pVEAS)を用いて Na の真空蒸着と熱処理を行い、 $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜及び $\text{Na}_x(\text{Cu}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜を合成した。熱処理時間は 15~40 時間、アニール温度は 330~420°C でを行い、作製した試料は、XRD によって評価した。Fig. 1 は $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜の XRD パターンである。Ge と In の組成比はスパッタリングした後の膜で SEM-EDX を用いて算出した。

$\text{Na}_x(\text{In}_{0.03}\text{Ge}_{0.97})_{136}$ 膜で II 型クラスレートに起因する XRD パターンを確認した。In 置換をしていない場合 ($y=0$) の格子定数(15.2Å)と比べ、大きい格子定数 (15.34Å) と幅の広い XRD を示している。Cu の場合も含め、置換による構造や物性の変化について当日に詳細を述べる予定である。

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ films

謝辞 本研究は科研費(16K21072, 17H03234, 20K03820, 21H01365)の一環として行われた。

参考文献

- [1] R. Kumar *et al.*, *Thin Solid Film* **734**, 138859 (2021).
 [2] Tun Naing Aye *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** SD1018 (2023).
 [3] Tun Naing Aye *et al.*, *J. Solid State Chem.* **343** 125155 (2025).

Si 基板上的の Ge 堆積処理による SiGe 混晶クラスレート膜の合成

Synthesis of SiGe alloy clathrate films with Ge coated Si substrate

岐大院自¹, 岐大工² ◯(M2) 西尾 健吾¹, H. S. Jha¹, 大橋 史隆¹, 久米 徹二^{1,2}

GNST. Gifu Univ.¹, FE. Gifu Univ.², ◯K. Nishio¹, H. S. Jha¹, F. Ohashi¹, T. Kume^{1,2}

E-mail: nishio.kengo.v7@s.gifu-u.ac.jp

1. 研究背景

II 型 Si クラスレート(Si_{136})は、約 1.9 eV の直接ギャップ半導体とされ、光電変換素子への応用が期待できる[1]。我々は、Si 基板と Na 蒸気の反応によって基板上に前駆体 NaSi 膜を合成し、その後の真空熱処理により Na 内包 II 型 Si クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)薄膜の合成を行ってきた。しかし均一な膜を再現性良く合成することが困難である。一方、Na 内包 II 型 Ge クラスレート($\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$)薄膜は比較的容易に合成される[2,3]。本研究では、反応性の高い Ge を Si 基板に薄く堆積すれば、より容易に Si クラスレートを合成できると考え、そのような手法を試みた。

2. 実験方法

酸化膜を除去した Si(111)基板に対し、スパッタリング法を用いて約 50 nm の Ge 薄膜を堆積し、この基板を Ar 雰囲気下で Na 蒸気と高温(560°C, 1~24 h)で反応させ、基板上に前駆体膜を作製した。その後、前駆体膜の真空熱処理(約 400°C)により、クラスレート膜の合成を行った。試料は X 線回折法、Raman 散乱分光法、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析により評価した。

3. 実験結果・考察

Fig. 1 は超純水で超音波洗浄を行った後の XRD パターンである。Ge を堆積しなかった場合には、洗浄により膜の大部分が剥がれ落ち、Si クラスレートに起因する弱いピークを確認

した。Ge を堆積した場合は、若干の膜の剥がれはあったが、残存した広範囲の膜からは II 型 Si クラスレートと同様の強いピークを観測した。I 型 Si クラスレート($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$)の弱いピークも観測したが、ほぼ II 型クラスレートからなる薄膜が得られた。そのクラスレート部分からは、微弱な PL スペクトルが得られている。今後、クラスレート膜に含まれる Ge 組成の推定を試み、結晶構造や発光について調査・検討を行う。

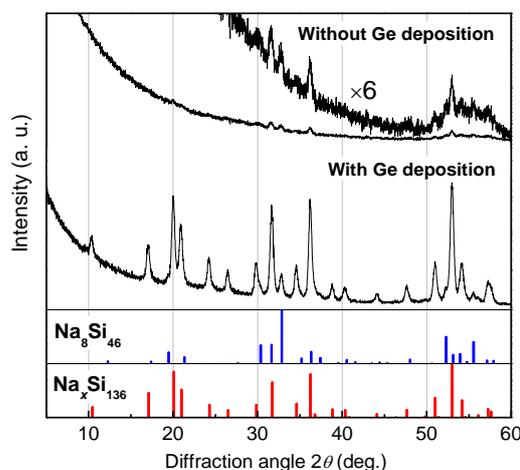


Fig. 1 XRD spectra of the samples with and without Ge deposition after ultrasonic cleaning.

謝辞: 本研究は科研費(16K21072, 17H03234, 20K03820, 21H01365)の一環として行われた。

[1] J. Gryko *et al.*, Phys. Rev. B62 R7707 (2000).

[2] T. Kume, *et al.*, Cryst. Eng. Comm 18, 5630 (2016).

[3] R. Kumar *et al.*, Thin Solid Films 734, 138859 (2021).

トポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 成長条件の最適化 Optimization of topological insulator $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ growth conditions

九工大情報工, [○]山形 悠太, 日浦 由登, 寺井 慶和
Kyushu Inst. of Tech., [○]Y. Yamagata, Y. Hiura and Y. Terai
E-mail: yamagata.yuta503@mail.kyutech.jp

【はじめに】トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 は物質内部 (バルク) は絶縁体だが, 表面に高いキャリア移動度のトポロジカル電子状態を形成する。しかし, トポロジカル電子状態は表面酸化により消失する, Se 空孔由来の高い Bi_2Se_3 バルク電子濃度によりトポロジカル電子伝導の観測が困難といった問題がある。そこで, 我々はバンドギャップ (E_g) の大きい CdSe ($E_g = 1.74$ eV) と Bi_2Se_3 ($E_g = 0.30$ eV) からなる $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}$ 超格子の作製を最終目標としている。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}$ 超格子ではヘテロ界面にトポロジカル電子状態が形成されるため表面酸化の影響がなく, E_g 差により Bi_2Se_3 層へのキャリアの量子閉じ込めが可能である。また, Bi_2Se_3 中の Cd はアクセプターとして機能するため, Cd の Bi_2Se_3 層への拡散によりバルク電子濃度の低減につながると期待される。そのため, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}$ 超格子は新規トポロジカル量子物質として機能することが予測される。これまで我々は, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$ sub. 構造のファンデルワールスエピタキシーを実証してきた[1]。しかし, 2 層目 Bi_2Se_3 の表面平坦性が不十分であるため, 超格子作製には高い表面平坦性を維持する成長条件の探索が必要不可欠である。そこで, 本研究では 2 層目 Bi_2Se_3 成長の Se/Bi 蒸気圧比 (Se/Bi) をこれまでの Se/Bi = 163 から変化させ, 表面平坦性の向上を達成したので報告する。

【実験方法】基板種の最適化の結果, FZ n -Si(111) ($\rho \geq 1$ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) 基板, 成長温度 (T_S) 120 °C で最も表面平坦性の高い Bi_2Se_3 エピタキシャル膜が得られている[2]。この成長条件で Bi_2Se_3 を約 40 nm 成長させた後, Se のセル温度を変更し, $T_S = 220$ °C で CdSe を約 50 nm, その上に Bi_2Se_3 を約 40 nm 成長した。Se セル温度の変更により, 2 層目 Bi_2Se_3 の Se/Bi フラックス比は Se/Bi = 163 – 1201 の範囲で変化させた。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 構造の作製後, XRD, AFM 測定による評価を行った。

【結果】Fig. 1 に XRD パターンの Se/Bi 比依存性を示す。全試料で CdSe と Bi_2Se_3 の c 軸配向した回折ピークのみ観測され, Se/Bi 比に依存しない $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ エピタキシャル成長が確認された。よって, 表面平坦性が超格子作製条件の決定パラメータとなるため, 2 層目 Bi_2Se_3 表面の AFM 測定を行った。代表的な AFM 像として, Fig. 2(a) に Se/Bi = 163, Fig. 2(b) に Se/Bi = 1201 の結果を示す。Se/Bi 比に依存して表面形状が明らかに変化しており, 高 Se/Bi 比で平坦性が向上していることが分かる。AFM 像より算出した二乗平均表面粗さ (RMS) の Se/Bi 比依存性を Fig. 2(c) に示す。Se/Bi ≤ 609 では RMS が 3.0 nm 以上の粗い表面が形成されるのに対し, Se/Bi ≥ 998 では RMS ≈ 0.8 nm と高い表面平坦性が得られた。この表面形状の変化は Se/Bi 比に依存して成長モードが 2 次的に変化した結果と考えられる。以上の結果より, Se/Bi ≥ 998 で超格子の作製が可能であることが示された。

[1] 山形他, 2024 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 8Ba-8.

[2] 近藤他, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 11p-N304-7.

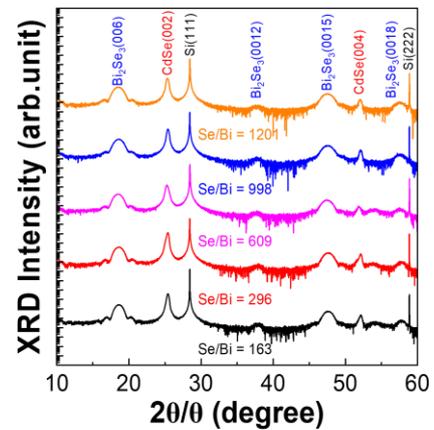


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ grown by different Se/Bi flux ratio.

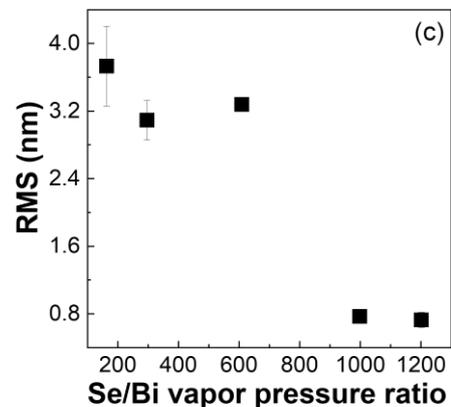
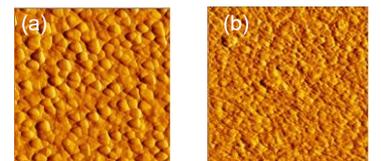


Fig. 2 AFM images of Bi_2Se_3 surface at Se/Bi = (a) 163, (b) 1201. (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), (c) RMS as a function of Se/Bi.

Bi-MoS₂ コンタクトのバンド構造の観測

Observation of band structure in Bi-MoS₂ contacts

東京科学大学¹ [○]Wang Ruihan, 宗田 伊理也, 白倉 孝典, 若林 整

[○]Ruihan Wang, Iriya Muneta, Takanori Shirokura and

Hitoshi Wakabayashi, Institute of Science Tokyo, E-mail: wang.r.af@m.titech.ac.jp

【緒言】 多結晶 MoS₂ は、超低電流密度で強磁性を制御できることで、新たな低消費電力の磁化スイッチング手法として注目されている^[1]。一方、バンド制御は磁性材料の設計や制御において多様な可能性を提供する。半金属 Bi と MoS₂ 界面ではオーミックコンタクトを形成できることが報告されている^[2]。しかし、電極材料と MoS₂ 接合のバンド構造は観測されていない。そこで、トンネル分光法で MoS₂ と Bi のコンタクトにおけるバンド構造を評価した。

【方法】 n⁺-Si 基板上に、自然酸化により 2 nm の SiO₂ 膜が形成され、3 nm 厚の MoS₂ 膜を RF パワー 40 W, 基板温度 450°C, 圧力 0.35 Pa でのスパッタ法により成膜した後、50 nm 厚の Bi 膜を電極として蒸着したデバイスを作製した。その後、I-V特性を測定し、数値的手法によって dI/dV -V と d^2I/dV^2 -V 特性を算出した。また、微分には Savitzky-Golay 法を使用した。一般的に、微分トンネルコンダクタンス (dI/dV) はトンネルが生じるエネルギーにおける状態密度に比例する^[3]。また、 d^2I/dV^2 -V の曲線から、状態密度の立ち上がりに対応するエネルギーを評価することができる。温度などの要因による平滑化効果を考慮した結果^[4]、伝導帯底の位置に対応すると考えられる曲線が得られた。

【結果】 Fig. 1 は Bi-MoS₂ デバイスの dI/dV -V 特性を示す。ゼロバイアスで dip を確認でき、温度が低くなるほど、dip が鋭くなる。正負バイアスどちらの場合も、dip は E_F と E_c の間の禁制帯をトンネルすることに対応する。Fig. 2 は 45 K における Bi-MoS₂ デバイスの d^2I/dV^2 -V 特性を示している。正バイアスの場合、 E_F は $E_c - 0.029$ eV に位置していると考えられる。負バイアス時に曲線の減少が緩やかになる点の絶対値は正バイアスと同じである。Bi と MoS₂ の接触はオーミックコンタクトであると考えられる^[2]。この結果から、本デバイスのエネルギー構造は Fig. 2 の右下と左上の通りと推定される。

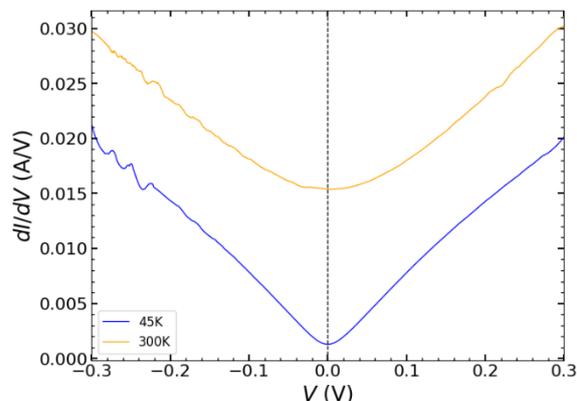


Fig. 1: dI/dV -V characteristics of Bi-MoS₂ contact.

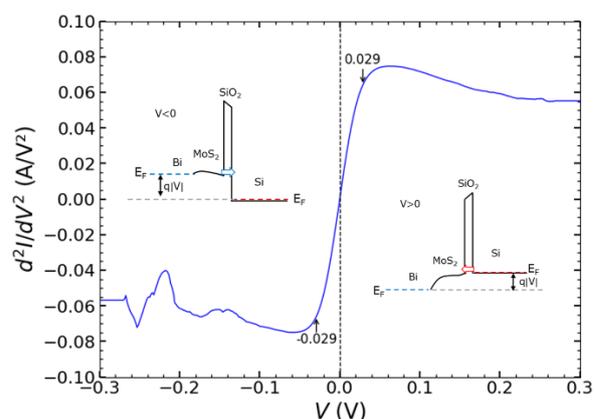


Fig. 2: d^2I/dV^2 -V characteristics of Bi-MoS₂ contact at 45K.

【謝辞】 本研究の一部は X-nics 半導体創生拠点形成事業 (JPS011438)、JSPS 科研費 (20H05880)、加藤科学振興会 (KJ-3313) 及び科研費基盤研究 C (24K07557) の助成を受けた。

【参考文献】

- [1] Muneta, I., *et al. Sci Rep* **12**, 17199 (2022).
- [2] Shen, PC., *et al. Nature* **593**, 211-217 (2021).
- [3] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford Univ. Press, New York, 1985)
- [4] Kul'bachinskii, *et al. J. Exp. Theor. Phys.* **97**, 1212-1218 (2003).