

氏名	松下 ステファン悠
所属機関	東北大学大学院
研究題目	3次元トポロジカル絶縁体 BSTS 薄膜を用いた表面ディラック電子系の熱電物性の直接観測とその解明

## 1. 研究の目的

火力、水力、原子力をはじめとした発電機構のほとんどは、動力こそ異なるものの、“タービンを回して発電する”という機構は共通している。これに対し、「熱電変換」はゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーへと直接変換する現象である。このエネルギー変換効率(性能指数)の良い物質のことを「熱電材料」と呼び、昨今のエネルギー問題の解決策のひとつとして研究されている。本研究は、高い性能指数を持つ可能性がある物質として近年注目され始めているトポロジカル絶縁体(TI)について、その熱電物性の解明を目指すものである。

3次元TI物質(3D-TI)とは、2000年代に発見された新しい物質の特性であり、結晶の内部(バルク)が絶縁体であるにもかかわらず、表面部(原子数層)が“ディラック電子”と呼ばれる特異な電子状態によって金属的な性質を示す物質のことである。物性における従来の分類である絶縁体、半導体、金属の何れにも分類できないことから、盛んに研究が行われている。近年、このTI物質が熱電性能指数を大幅に向上させる材料になり得るとの理論的な提唱がなされた。しかし、実験、取り分け、TI物質の特徴である表面状態についての熱電に関する観測はほとんど報告されていない。本研究は、絶縁性に優れたTI物質である  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$  という化合物を用いて表面状態の熱電物性を直接観測し、その熱電物性を明らかにすることを目的とする。表面状態の熱電物性を解明することで、熱電変換の効率向上に対するトポロジカル絶縁体の可能性を広げ、今後の研究の新たな指針を示すことを目指す。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

### [熱電変換]

物質中に温度勾配が生じると、その勾配に沿って物質中の電子が移動し、低温側と高温側との間に電位差が生じる。この、熱によって発生した電位を取り出すことによって、熱エネルギーを電気エネルギーへ変換することを『熱電変換』と呼び、次世代のエコ発電の一つとして期待されている。

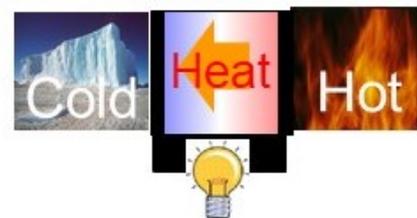


図1. 熱電変換素子.

熱電材料のエネルギー変換効率は性能指数  $ZT = (\sigma S^2 / \kappa) T$  で表され、電気伝導率  $\sigma$  が高く、熱伝導率  $\kappa$  が低い物質が理想とされている。ここで、 $S$  はゼーベック係数と呼ばれ、温度差 1K 当たりで生じる電圧を表す物理量である。実用的な発電素子として用いるには  $ZT > 1$  が必要とされ、現在、その最高値は  $ZT \sim 2$  に達している。しかし、他の発電機構と比較するとその効率はまだ低く、更なる性能向上が現在の課題である。

### [3D-TI 物質の特徴]

図2に3D-TI物質の簡単なモデル図を示す。代表的な3D-TI物質である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などは、図2(a)に示すような層状原子構造を持ち、絶縁体的なバルク状態と金属的な表面状態とを合わせ持つ。この表面状態は、図2(b)に示すように、一般的な放物線型の電子バンドと異なる線形の電子バンドを持つ、『ディラック電子系』という特殊な電子状態を有している。近年、この特殊な表面状態が、熱電材料の  $ZT$  値を大幅に向上させ得るという理論的な提唱がなされ注目され始めている。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

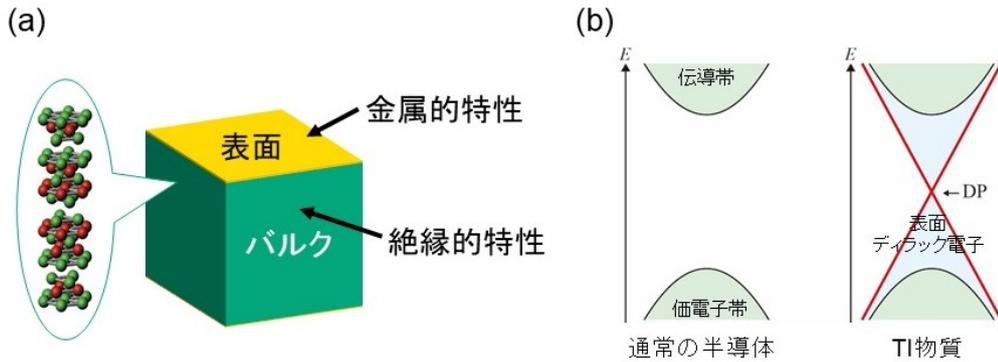


図 2. 3D-TI 物質の概要. (a) 3D-TI のモデル図、(b) 通常の半導体と TI 物質の電子構造の比較.

[3D-TI 物質の表面状態の観測]

3D-TI 表面の熱電物性を観測するには、バルクの伝導性を抑制することが必要である。理想的な TI 物質は絶縁的なバルク状態を持つはずであるが、実際には半導体程度の伝導性を持つため、バルクと表面とが混ざった電子輸送特性が観測されてしまう。バルクの寄与を抑制するには、主に2つの手法がある。一つは、図 3(a)に示すように結晶の組成比を調整することでフェルミ準位( $\mu$ )をバルクのバンドギャップ中に調整することである。もう一つは、図 3(b)のように、物質を薄膜化することでバルクの体積を減少させ、表面状態を顕在化させることである。

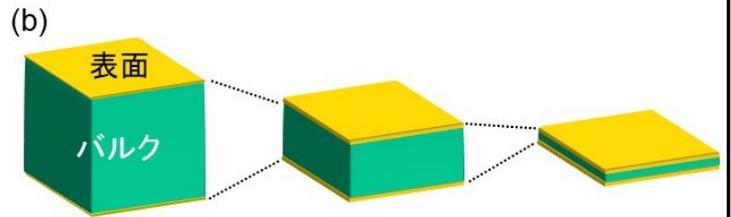
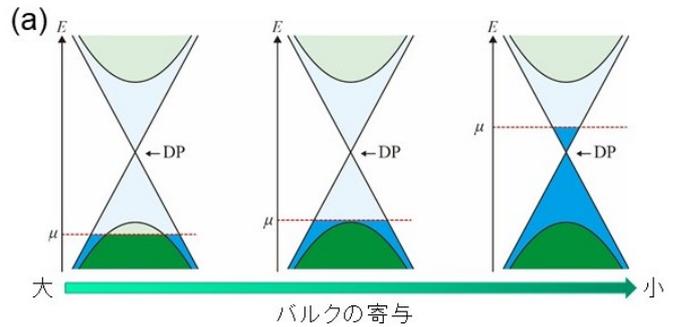


図 3. 3D-TI 物質における表面の観測手法

本研究では、現在発見されている 3D-TI 物質中で、高いバルク絶縁性を有した化合物である  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (BSTS)を研究の対象として、BSTS を膜厚数ナノメートルの薄膜にすることで表面状態の熱電物性を明らかにする。

[研究結果]

① BSTS 薄膜の作製

図 4 は本研究で作製した BSTS 薄膜の原子構造のモデル図(a)、及びマイカ基板上的の薄膜の写真(b)である。BSTS は他の Bi 系 TI 物質と同様の層状構造を有しており、異なる原子群で構成された 5 層を一組 (1 QL = 1 nm) として成長する。本研究で蒸着基板に用いているマイカは、BSTS 結晶に近い格子定数(原子間の距離)を持つため、BSTS 単結晶の高品位な薄膜を作成することが可能となった。

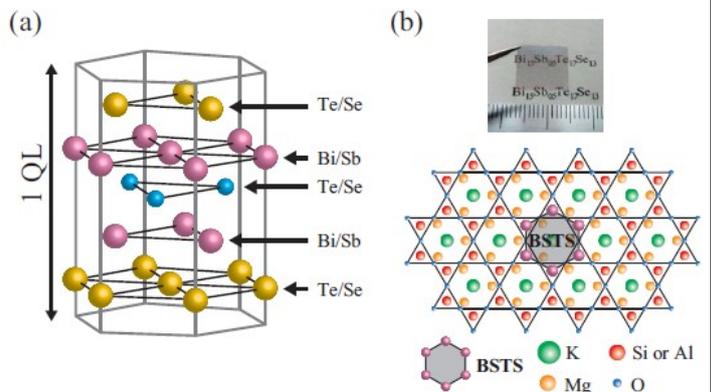


図 4. (a) BSTS の原子構造、(b) マイカ基板上的の薄膜写真とモデル図

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

### ② 薄膜化によるバルクの抑制と表面状態の熱電物性観測

本研究では、BSTS 薄膜の膜厚を変えて熱電物性を測定し、TI 表面の熱電特性を観測することに初めて成功した。図 5 は特徴的な膜厚での電気抵抗とゼーベック係数の温度依存性である。40 QL の膜厚の厚い試料では、温度低下に伴って抵抗値が上昇する半導体的な振る舞いが観測され、バルクの特性が現れているのがわかる。抵抗値は 50 K 付近を境に低下へ転じ、低温では金属的な表面の伝導状態が観測されている。膜厚を減少させることで、温度低下による抵抗値の上昇は抑制され、8 QL では一様に抵抗値が減少する金属的な状態が室温から観測された。

抵抗値と同様に、ゼーベック係数でも、40 QL では p 型の正孔（ホール）をキャリアとする半導体的な温度依存性（温度に対し非線形）が観測されているのに対し、8 QL では n 型の電子をキャリアとする金属的な温度依存性（温度に対し線形）が現れた。これらの結果は、膜厚の減少に伴って、バルクの体積が減少し、その寄与が抑制されていることを示唆している。室温領域から金属的に振る舞う 8 QL

での結果は、表面電子の熱電物性を示していると判断できる。膜厚が 4QL に減少すると、再び半導体的な電気特性とゼーベック係数が現れているのが分かる。TI 物質の特徴である表面のディラック電子バンド(図 2)は、膜厚が薄くなると表面と裏面とが相互作用しあいディラック点に小さなエネルギーギャップが発現することが分かっている。4QL では、この表面ギャップの発生によって、伝導特性が半導体的に転じ、かつゼーベック係数が金属的な 8QL の値の約 5 倍に増強したと考えられる。ゼーベック係数の符号が負であることから、これも表面状態の特性であることが分かる。以上のように、本研究では、TI 表面にギャップが開いた特殊な状態での熱電特性の観測にも初めて成功した。

### ③ 薄膜の熱伝導率評価

BSTS 薄膜の熱伝導率の測定に成功し、薄膜の熱伝導が結晶の格子によるものであることを明らかにした。図 6 に BSTS 薄膜の熱伝導率の測定結果を示す。膜厚 40 QL の薄膜の熱伝導率は単結晶のものと同様であり、格子による熱伝導率が支配的であることがわかる。8 QL の結果を見ると、100 K までの高温ではほぼ同じ振る舞いをしており、低温では他の 2 つの試料に現れていたピーク構造の消失がみられる。これは、薄膜化による格子散乱の影響と考えられ、8 QL においても格子の熱伝導が支配的であることを示唆している。

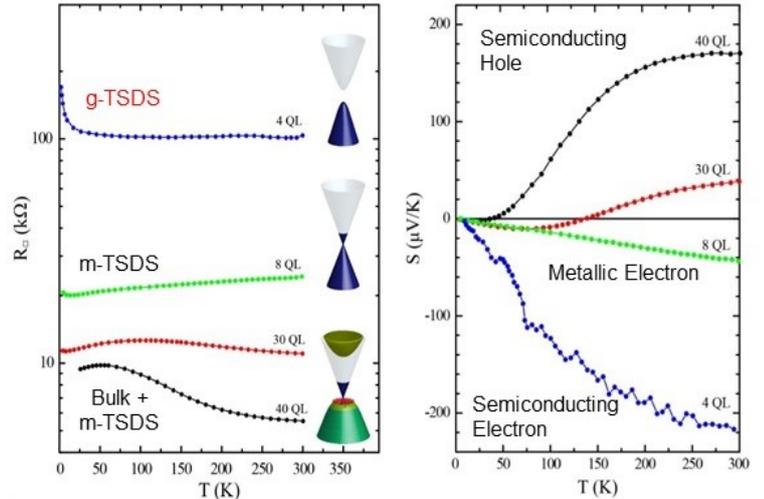


図 5. BSTS 薄膜の電子輸送特性の膜厚依存性。  
(a) 電気抵抗, (b) ゼーベック係数.

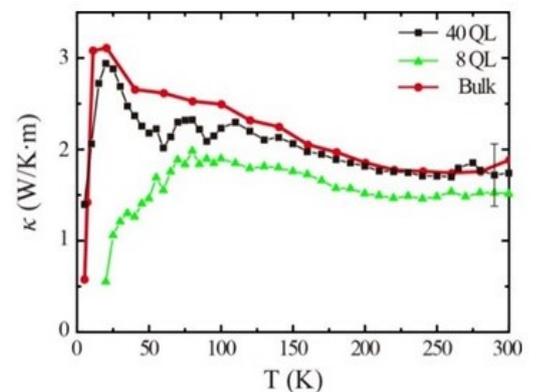


図 6. BSTS 薄膜の熱伝導率.

#### ④ TI 表面における異常ゼーベック係数

観測に成功した TI 表面のゼーベック係数を基に、その振る舞いが一般的な物質と同じであるか否かについて考察を行った。図 7 は現在までに提案されている幾つかのゼーベック係数の理論モデルを実験結果と比較したものである。一般にゼーベック係数は電子の緩和時間 ( $\tau$ ) を定数として取り扱う緩和時間近似でよく表すことができる。しかし、我々の実験結果はそうはならず、電子のエネルギーに依存した緩和時間が必要となることが分かった。これは、TI 表面の熱電物性が一般的な物質とは異なることを示す結果である。

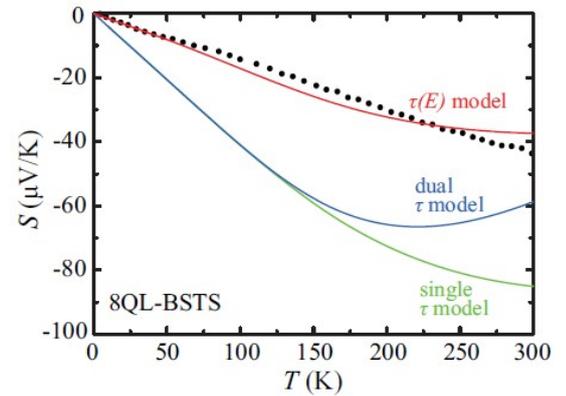


図 7. 3D-TI 表面ゼーベック係数の解析.

#### ⑤ BSTS 薄膜の表面熱電性能

図 8 に、本研究で明らかにした BSTS 薄膜の表面状態の熱電性能指数  $ZT$  を示す。図中では我々の結果を(1)典型的な金属、(2)強相関電子系物質、(3)ディラック・ワイル半金属の 3 つと比較している。(2)と(3)はそれぞれ金属的な電気伝導を有した物質であり、TI 物質とは異なる観点から熱電材料として近年、研究がなされている。これらの物質は、いずれも複雑な電子構造を持つために高い熱電性能が得られると期待されている。

BSTS 薄膜の結果を他の物質と比較すると、典型的な金属の 10 倍以上であり、他の材料と同程度の性能を持つことがわかる。TI 表面の電子構造は非常に単純な構造をしており、この結果は驚嘆に値する。

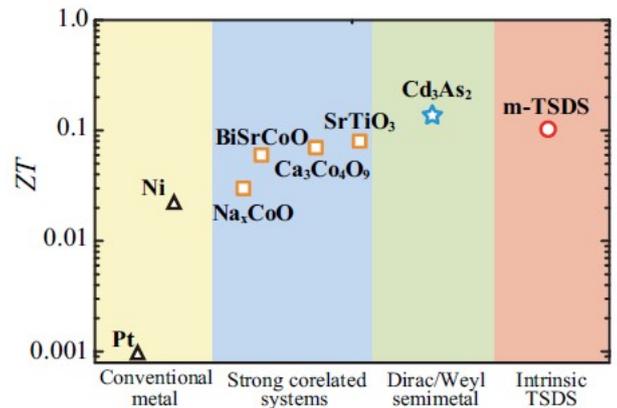


図 8. 3D-TI 表面の  $ZT$  値

### 3. 研究の結論、今後の課題

#### [研究の結論]

マイカ基板上にBSTS 結晶の大面積・高品質な薄膜を作製し、膜厚を制御することで、ディラック表面状態の重要な熱電変換物性に関して、表面状態の直接観測に世界で初めて成功した。膜厚 8 QL の試料で、室温から表面ディラック金属相を観測した。また膜厚を 4 QL まで薄くする事で、表面と裏面の相互作用により表面ディラック電子状態にギャップを開かせる事に成功した。表面金属層のゼーベック係数は、 $S = -40 \mu\text{V/K}$  と、一般的な金属の値 ( $1 \mu\text{V/K}$  程度) に比べて非常に大きい。また、電気伝導率 ( $\sigma$ ) は  $8 \times 10^{-2} \text{Sm}^{-1}$ 、ホール移動度 ( $\mu$ ) は  $3.3 \times 10^3 \text{m}^2/(\text{s V})$  とディラックバンドを反映して非常に高い。膜厚を 4 QL にすると、表面ギャップが開き、 $S = -200 \mu\text{V/K}$  を越える非常に大きな値が観測された。このように、世界で初めてバルクと切り離れた測定に成功した。

加えて、膜厚 8 QL の試料の熱伝導率 ( $\kappa$ ) にも成功し、バルク単結晶と同程度の値を得た。これらの結果から求めた表面状態の ZT 値は、300 K において  $ZT=0.1$  と、一般的な金属の 10~100 倍となる。これは、半導体である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  単結晶と同程度である。また、表面ギャップを開いたことによるゼーベック係数の増強を基に超薄膜の ZT を試算すると  $ZT=2.3$  となる。

#### [今後の課題]

本研究で、3D-TI の表面状態の熱電性能が、一般的な金属に比べて大きいことを実験的に証明することができた。しかし、実用化に必要な  $ZT>1$  にはまだ達していない。理論研究によれば、TI のフェルミ準位を調整することで  $ZT>2$  が実現できるはずである。今後は、フェルミ準位を変調させた状態で TI 表面の熱電物性を測定し、 $ZT>2$  となる条件を特定するのが課題である。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

熱電材料は今後の世界的なエネルギー問題の解決にとって重要な発電機構の一つである。本研究の成果は、高効率熱電性能が期待されている物質の一つであるトポロジカル絶縁体の表面状態について、(1) 実験的な観測・評価が可能であること、(2) 通常の金属の10~100倍以上の高率を有する事を明らかにした。実用化に必要な性能には至っていないものの、これらの結果は、理論的予測が机上の空論でないことを示す結果であり、今後、トポロジカル絶縁体表面を熱電材料の研究対象とするに値することを示したものである。

##### 4. 2. 学術的価値

ディラック電子系の熱電物性は実験報告の少なさから複数の理論予想が競合し、その本質には未解明な部分が数多く存在する。本研究におけるディラック電子系の熱電物性の直接観測によって、(1) 薄膜化によって表面状態の観測が可能なこと、(2) ディラック電子系におけるゼーベック係数が一般的な理論と異なること、(3) 電気伝導(表面)と熱伝導(バルク)の特性が独立していることを明らかにした。これらは、これまでに研究されてきた熱電材料とは全く異なる特性であり、今後の理論モデル構築に非常に有益である。本研究によって表面熱電物性の測定に成功したことで、今後のTI表面の熱電物性の実験的解明の指針を示したと言える。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

[発表論文]

1. **S. Y. Matsushita**, K. K. Huynh, H. Yoshino, N. H. Tu, Y. Tanabe, and K. Tanigaki

Thermoelectric properties of 3D topological insulator: Direct observation of topological surface and its gap opened states, *Physical Review Materials* 1, 054202 (2017)

2. **S. Y. Matsushita**, K. K. Huynh, Y. Tanabe, and K. Tanigaki

Observation of the intrinsic inconsistency between Seebeck and Hall coefficient in three-dimensional topological insulator, (投稿準備中)

[招待講演]

1. Thermoelectric properties of ultrathin films of 3D Topological insulator.

**S.Y. Matsushita**

2017 Energy Materials and Nanotechnology Meeting on 2D materials, 2017/8/8.

2. Thermoelectric properties of the surface Dirac states of 3D topological insulators.

**S.Y. Matsushita**

6<sup>th</sup> World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science, 2018/4/16-18.