

準安定相境界を利用した新機能材料・デバイス開発

研究代表者：東京科学大学 片瀬 貴義

【基本構想】

AI・IoT 技術の急速な発展に伴い、情報処理量は爆発的に増大している。これに伴い、データセンターやエッジデバイスにおける消費電力の増加が深刻な社会課題となっており、超低消費電力かつ高速動作を実現する次世代情報記録技術の創出が求められている。現在、有力候補の一つとして相変化メモリが注目されているが、その多くはアモルファス結晶転移を利用しており、さらなる低消費電力化や高速動作化、そして新機能化には限界がある。当研究グループはこれまでに、非平衡プロセスによって安定化させた独自材料($\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Se}$)において、温度変化によって 2 次元 (2D) 結晶構造と 3 次元 (3D) 結晶構造が可逆的に転移する現象を見出し、その転移に伴い電気伝導度や熱伝導率に巨大な変化を引き起こすことに成功してきた^{1,2}。さらに、2D 構造相と 3D 構造相の相境界では、わずかな外場によって結晶構造と電子状態が大きく変化することから、従来の相変化材料では実現困難な巨大物性変化や新機能の発現が期待できる。本研究では、これまで開発してきた 2D-3D 構造転移材料を発展させ、電子構造や結晶構造が大きく異なる 2D・3D 構造物質の固溶体薄膜を作製し、温度誘起 2D-3D 構造転移に伴う電気・光・磁気・熱物性の巨大変調を実証する。さらに、2D 構造相と 3D 構造相が競合する準安定相境界において、外場（電流・電場・圧力・光）による 2D-3D 構造転移の可逆制御を実証し、電気伝導度、バンドギャップ、磁気特性、熱伝導率の巨大変調を実現する。最終的には、超低消費電力・高速動作を実現する次世代相変化メモリに加え、光・磁気・熱制御デバイスへと展開することで、次世代情報社会を支える革新的産業技術の創出を目指す。

1. 研究目的

本研究では、2D-3D 構造転移を示す薄膜を作製し、構造転移を利用した新機能の開拓とデバイスの実証を目指す。今年度は、室温以上で 2D-3D 構造転移を示す薄膜の実現を中心課題とし、2D-3D 構造転移に伴う磁気特性変調（新機能）の実証、圧力および電場による構造転移制御と電気特性変調の実証、さらに 2D-3D 構造転移を利用した相変化デバイスの動作実証を達成目標とした。具体的には、以下の 2 項目に取り組んだ。

(1) 温度誘起 2D-3D 構造転移による電気・光・磁気物性変調材料の開拓

室温以上の温度で 2D-3D 構造転移を示す薄膜材料の実現を目的として、 SnSe 系よりも 2D 構造と 3D 構造の自由エネルギー差が大きい SnS 系に着目し、化学組成 x を制御した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 固溶体薄膜の作製に取り組んだ。 SnS 系では転移温度の高温化が期待されるため、組成制御による相境界形成と構造転移温度の制御に取り組んだ。

また、2D-3D 構造転移に伴う新機能創出を目的として、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ に Mn を添加したバルク試料を作製した。 MnSe は岩塩型構造を有する磁性体であり、3D 構造 PbSe と同じ結晶構造を持つことから、構造転移に伴う磁気特性変調の発現が期待される。

(2) 外場による 2D-3D 構造転移制御と物性変調

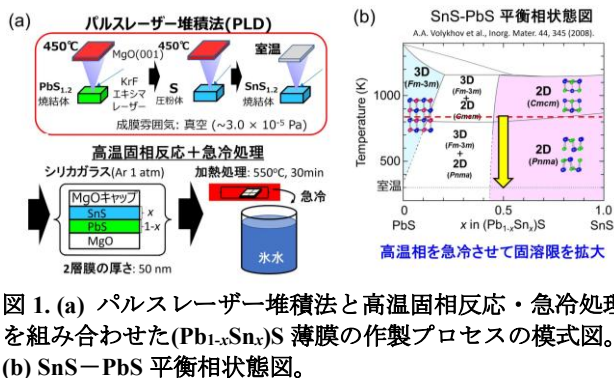
(1) で作製した相境界組成近傍の $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ と $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 固溶体薄膜を用いて、圧力および電場による 2D-3D 構造転移制御と電気特性変調に取り組んだ。相境界近傍では 2D 構造相と 3D 構造相の自由エネルギーが拮抗しているため、温度変化に加えて圧力や電場などの外場によっても構造転移を誘起できると期待される。本研究では圧力印加下および電界効果トランジスタ構造を用いた電場印加下で電気特性を評価し、外場による構造転移制御の可能性を検証した。

今年度の主要な成果として、室温以上での 2D-3D 構造転移の実現を目指して取り組んだ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 固溶体薄膜の研究成果について報告する。

2. 研究成果

2.1. 非平衡プロセスによる $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜の作製

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜はパルスレーザー堆積法と高温固相反応・急冷処理を組み合わせた非平衡プロセス（図 1(a)）により作製した。具体的には、層状 SnS と岩塩型 PbS のバルク焼結体をターゲットとして用い、 SnS/PbS の 2 層膜（トータルの膜厚は約 50nm）を $\text{MgO}(100)$ 基板上に堆積させた。 SnS と PbS の膜厚比を調整することで組成 x を制御した。作製した 2 層膜を MgO 基板でキャップした後、 Ar ガス雰囲気内のガラス管内に封入して、 550°C で 30 分間の



熱処理を行って固相反応させてから室温に急冷させた。

図 1(b)に層状 SnS —岩塩型 PbS の平衡相状態図を示す。色塗り領域が 2D 層状構造 (青) と 3D 岩塩型構造 (赤) における固溶領域を示している。熱平衡状態では、層状 SnS に Pb が最大で約 50% まで固溶可能であるのに対して、岩塩型 PbS には Sn は殆ど固溶せず、中間組成では分相が生じることが分かる。一方、高温ではエントロピー項の寄与により、岩塩型 PbS への Sn の固溶濃度が増加することから、高温で固相反応により固溶体を形成した後に急冷することで、高温で安定な固溶体相を室温において凍結・安定化させることを狙った。

図 2 に、非平衡プロセスにより作製した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜の Out-of-plane XRD パターンを示す。 $x = 0(\text{PbS})$ では岩塩型 (3D) 構造に由来する 200 回折ピークのみが観察され、 $x = 1(\text{SnS})$ では層状 (2D) 構造に由来する 200 および 400 回折ピークが観察された。 In-plane XRD 測定から、これらの両構造がいずれも $\text{MgO}(100)$ 基板上にエピタキシャル成長していることを確認した。 Pb リッチ組成である $x = 0.11-0.20$ では、3D 構造に由来する 200 回折ピークのみが見られたことから、3D 構造 PbS に Sn が固溶した単相薄膜が形成されていることが分かった。一方、 Sn リッチ組成である $x = 0.56-0.88$ では、2D 構造に由来する 200 および 400 回折ピークのみが見られたことから、2D 構造 SnS に Pb が固溶した単相薄膜が得られた。これに対して、 $x = 0.33$ では 3D 構造相と 2D 構造相の両方に由来する回折ピークが観察され、両相が共存する混相状態が形成されており、こ

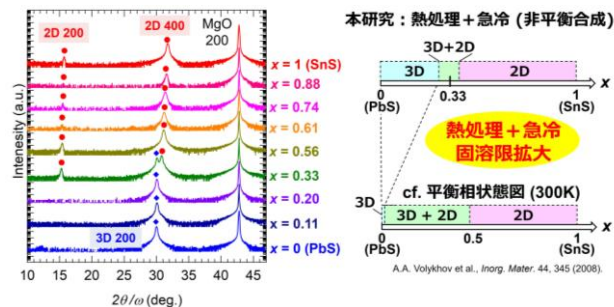


図 2. 非平衡プロセスにより作製した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜の Out-of-plane XRD パターン。右図には本非平衡プロセスと平衡合成における室温での組成 x と相の関係を示す。

の組成を境に結晶構造が急激に変化することが分かった。図 2 右には、本非平衡プロセスおよび平衡合成によって得られる $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ の室温における組成 x と相の関係をまとめている。非平衡プロセスにより、岩塩型 (3D) 構造への Sn 固溶領域が大きく拡張されたことによって、2D 構造と 3D 構造の直接相境界を形成することに成功した。

2.2. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜の電気特性

次に $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜の室温における電気特性を評価した。図 3(a)に、 x に対する電気伝導度 (σ) の変化を示す。まず純粋な 3D 構造 PbS と 2D 構造 SnS を比較すると、3D 構造 PbS は、2D 構造 SnS に比べて 2 桁以上高い σ を示すことが分かる。次に、2D 構造 SnS に Pb を置換していくと、 σ が大きく減少した。さらに $x = 0.33$ において 3D 構造が混在すると σ は急激に増加し、その後 Sn 濃度をさらに低減して 3D 構造単相となる領域では、高 σ 状態を維持する傾向が得られた。これらの結果を考察するために、ホール効果測定を行い、キャリア濃度 (n) と移動度 (μ) の変化を調べた (図 3(b,c))。□ は P 型伝導、△ は N 型伝導を表しているが、2D 構造 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜は P 型、3D 構造 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜は N 型伝導を示した。2D 構造における Pb 置換では、 μ は $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度で大きな変化は見られない一方、 n が約 4 桁低下することが分かった。さらに Pb 濃度を増加させると n は著しく減少し、ホール起電圧が測定できない領域となった。このことから、2D 構造 SnS へ

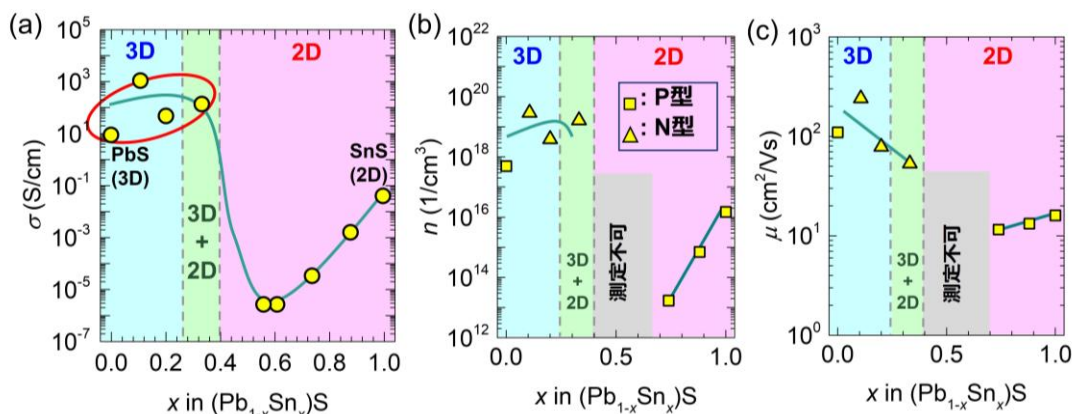


図 3. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}$ 薄膜の室温における電気特性の組成依存性。(a) 電気伝導度、(b) キャリア濃度、(c) 移動度。

の Pb 置換による σ の減少は、正孔濃度の減少に起因すると考えられる。詳細は割愛するが、第一原理計算による解析から、Sn をイオン半径の大きい Pb で置換することで層間距離が伸長し、自然に Sn や Pb のインターカレーションが生じることで電子ドーピングされることを明らかにした。さらに Pb 濃度を増加させると、キャリアの極性が P 型から N 型へと反転するとともに、 n および μ がともに増加することが確認された。これは、3D 構造への構造変化に伴うバンドギャップの縮小により、キャリア生成が促進されるとともに、大きなバンド分散を反映して μ が大きく向上したためであると考えられる。

2.3. (Pb_{1-x}Sn_x)S 薄膜の 2D-3D 構造転移に伴う電気特性変化

次に、相境界組成である $x=0.33$ の試料について、 σ の温度依存性を評価した (図 4(a))。急冷直後の試料を昇温すると σ は急激に増加し、ヒステリシスを伴いながら室温で約 3 倍の増加を示した。図 4(b)に室温で測定した out-of-plane XRD パターンを示す。急冷直後の状態と比較すると、2D 構造に対して 3D 構造の回折ピーク強度が増大しており、低 σ の 2D 構造リッチな状態から高 σ の 3D 構造リッチな状態へと変化したことで、 σ が向上したと考えられる。次に試料を冷却すると σ は急激に減少し、140 K まで降温した後に再び 300 K まで昇温した場合、ヒステリシスを伴いながら室温での σ は 1 桁以上減少した。対応する XRD パターンでは、3D 構造に対して 2D 構造のピークが優勢となっており、低 σ の 2D 構造リッチな状態へと変化したことで σ が減少したと考えられる。さらに再度昇温して室温に戻すと σ は再び増加し、高 σ 状態へと戻っており、XRD パターンからも高 σ の 3D 構造リッチな状態へ再び転移していることが確認された。以上の結果から、 $x=0.33$ の試料では、温度変化に伴う 2D-3D 構造転移に起因して、室温を跨いだ大きな σ のヒステリシスが発現しており、高温安定相が 3D 構造、低温安定相が 2D 構造であることが明らかとなった。

3. まとめ

室温以上で 2D-3D 構造転移を示す薄膜の実現を目指し、非平衡プロセスを用いた (Pb_{1-x}Sn_x)S 固溶体薄膜の作製と構造・物性評価に取り組んだ。SnS/PbS 二層膜の固相反応と急冷処理を組み合わせることで、平衡状態では得られない広い組成範囲で (Pb_{1-x}Sn_x)S 固溶体薄膜を形成し、3D 構造相と 2D 構造相が直接接する相境界を形成することに成功した。特に、相境界組成である $x=0.33$ では、温度変化に伴う 2D-3D 構造転移が生じ、電気伝導度に室温を跨いだ大きなヒステリシスが発現することを明らかにした。今後は、この構造相制御を基盤として、2D-3D 構造転移を利用した相変化メモリを実証するとともに、光・磁気・熱機能への展開を進めることで、新原理機能デバイスの創出を目指す。

Reference

1. T. Katase et al., Science Advances 7, eabf2725 (2021).
2. Y. Nishimura et al., Adv. Electron. Mater. 8, 2200024 (2022).

業績

【原著論文】

1. Hiroyasu Matsuura, Hidefumi Takahashi, and **Takavoshi Katase**, “History and perspective of phonon-drag effect advancing thermoelectrics”, Applied Physics Reviews Vol.13, No.1, p.11321 (2026).
2. Yuto Watanabe, Kota Suzuki, **Takavoshi Katase**, Akira Miura, Aichi Yamashita, and Yoshikazu Mizuguchi, “Uniaxial negative thermal expansion in a weak-itinerant-ferromagnetic phase of $\text{CoZr}_2\text{H}_{3.49}$ ”, Journal of the American Chemical Society Vol.148, No.7, p.7895-7904 (2026).
3. Zan Yang, Xinyi He, Hidetomo Usui, Toshio Kamiya, and **Takavoshi Katase**, “Axis-Dependent Conduction Polarity: Design Principles and High-Throughput Discovery of Transverse Thermoelectrics”, Journal of the American Chemical Society Vol.148, No.6, p.6704-6715 (2026).
4. **Takavoshi Katase**, Xinyi He, and Toshio Kamiya, “Unconventional Carrier Polarity and Conductivity Control by Ion-Substitution-Induced Structural and Defect Modulation in Layered Sn-based Chalcogenides”, Japanese Journal of Applied Physics Vol.65, No.2, p.020803 (2026).
5. Kazuki Mitsui, Sota Imada, Sayako Inoue, Gregory Tricot, Karima Ben Tayeb, Herve Vezin, Masami Mori, **Takavoshi Katase**, Hidenori Hiramatsu, and Akira Saitoh, “Degenerate n-type electrical conductivity in $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses with embedded WO_3 nanocrystals”, Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol.211, p.113464 (2025).
6. **Takavoshi Katase**, Naoki Sato, Takao Mori, “Mixed-anion thermoelectrics: Advanced tuning of electron and phonon transport”, Applied Physics Reviews Vol.12, No.4, p.41319 (2025).
7. Xinyi He, Takehito Komatsu, **Takavoshi Katase**, Terumasa Tadano, Takashi Honda, Masayoshi Miyazaki, Masaaki Kitano, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya, “Strong Phonon Scattering and Enhanced Thermoelectric Performance in SrTiO_3 Polycrystals by Simultaneous Hydrogen Substitution and Oxygen Vacancy Formation”, ACS Applied Energy Materials Vol.8, No.15, p.11447-11455 (2025).
8. Xinyi He, Kenji Matsuo, **Takavoshi Katase**, Kota Hanzawa, Hideto Yoshida, Shigenori Ueda, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya, “Nanoscale Origin of Strong Charge Carrier Scattering at Grain Boundaries in Orthorhombic SnSe Semiconductor Thin Films”, ACS Applied Nano Materials Vol.8, No.16, p.8167-8175 (2025).

【口頭発表】

1. **片瀬貴義**, 熱電材料開発の新展開: 環境調和性と性能を両立する複合アニオン酸化物, 日本化学会 秋季事業 第 15

- 回 CSJ 化学フェスタ 2025, 2025 年 10 月 22 日-24 日, 東京, 日本
2. 田中大士, **片瀬貴義**, 神谷利夫, 2D-3D 可逆構造転移を示す $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{S}$ エピタキシャル薄膜の作製と電気特性, 日本セラミックス協会 第 38 回秋季シンポジウム, 2025 年 9 月 17 日-19 日, 群馬, 日本
3. 鈴木航太, 木村茂, ホシンイ, 片瀬貴義, 神谷利夫, 逆ペロブスカイト型酸化物 Yb_3GeO の高純度試料合成と熱電特性, 日本セラミックス協会 第 38 回秋季シンポジウム, 2025 年 9 月 17 日-19 日, 群馬, 日本
4. 森啓太, **片瀬貴義**, 神谷利夫, 層状 $\text{Bi}_9\text{O}_{7.5}\text{S}_6$ のメカノケミカル合成とキャリアドーピング, 日本セラミックス協会 第 38 回秋季シンポジウム, 2025 年 9 月 17 日-19 日, 群馬, 日本
5. 吉川桜良, **片瀬貴義**, 神谷利夫, 低次元層状オキシカルコゲナイドの薄膜成長と光電変換特性, 日本セラミックス協会 第 38 回秋季シンポジウム, 2025 年 9 月 17 日-19 日, 群馬, 日本
6. **片瀬貴義**, 非平衡相境界を利用した新機能開拓, 金研研究会「強相関物質における創発物性研究の現状と将来展望 2025」, 2025 年 5 月 31 日-6 月 1 日, 仙台, 日本
7. Sakura Yoshikawa, **Takavoshi Katase**, Toshio Kamiya, Epitaxial Growth and Photoelectric Properties of Low-Dimensional Layered Oxychalcogenide Semiconductor Thin Films, TMS 2026, the 155th Annual Meeting & Exhibition, March 15-19th, 2026, San Diego, USA
8. **Takavoshi Katase**, Large Modulation of Carrier and Phonon Transport by Isovalent Ion Substitution in SnSe, TMS 2026, the 155th Annual Meeting & Exhibition, March 15-19th, 2026, San Diego, USA
9. **Takavoshi Katase**, Mixed-Anion Oxides for Sustainable and High-Performance Thermoelectrics, 38th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2025), November 17-20th, 2025, Tokyo, Japan
10. **Takavoshi Katase**, Beyond Conventional Doping: Polarity Switching and Carrier Control in Sn-Based Chalcogenides, Materials Science & Technology Technical Meeting and Exhibition (MS&T25), September 28th-October 1st, 2025, Columbus, USA
11. **Takavoshi Katase**, Unconventional Doping Mechanisms in Layered Sn-based Chalcogenide Thermoelectrics, 6th Annual Meeting of the Taiwan Thermoelectric Society, August 29-30th, 2025, Hsinchu, Taiwan
12. **Takavoshi Katase**, Unusual Ion Substitution Effects on Carrier and Phonon Transport in Layered Sn-Chalcogenides, Tsukuba Workshop: Strategy and Outlook for TE Applications, June 21st-22nd, 2025, Tsukuba, Japan