

準安定相型メソポーラス半導体 (CuTe₂)の合成に成功 ～光エレクトロニクス材料として優れたテルル化合物の応用に道を～

【本研究のポイント】

- 電気化学的ミセル^{注1)}集積法により、常温下で準安定相型^{注2)}メソポーラス^{注3)}半導体^{注4)}(CuTe₂)薄膜の合成に成功した。
- 準安定相 CuTe₂ 薄膜の合成に重要な基板素材として、アルミニウム基板を用いることで、優れた結晶性と長期安定性を示した。
- 本研究成果は、加工が困難だったテルル化合物を光エレクトロニクス材料として活用する新たな手法を提案するものであり、光伝導素子、可調光センサー、検出器などの改良への貢献が期待される。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の山内 悠輔 卓越教授(JST-ERATO 山内物質空間テクトニクスプロジェクト研究総括、クイーンズランド大学教授、及び早稲田大学客員上級研究員(研究院客員教授)兼任)、濱田 崇 特任准教授、早稲田大学の江口 美陽 准教授らは、クイーンズランド大学とニューサウスウェールズ大学との共同研究で、適切な基板選択と電気化学的ミセル集積法を用いて、常温下で準安定相型メソポーラス半導体(CuTe₂)の薄膜の合成に成功しました。

従来の CuTe₂ 薄膜は、光伝導素子、可調光センサーおよび検出器などの光エレクトロニクス材料への応用が期待されていますが、熱的安定性が課題であり、常温下でも安定な CuTe₂ 薄膜が望まれていました。

本研究グループは、常温下でも安定な準安定相型メソポーラス CuTe₂ 薄膜の合成には、基板素材の選択が重要であることを明らかにし、アルミニウム基板上で合成したメソポーラス型 CuTe₂ 薄膜は、優れた結晶性と長期安定性を示すことを見出しました。この技術により 1.67 eV のバンドギャップを有する準安定相型のメソポーラス CuTe₂ 薄膜の合成が実現できることから、種々の照明条件下で優れた光応答を示すことになり、光伝導素子、可調光センサー、および検出器などへの応用が期待でき、光エレクトロニクス分野のさらなる発展が期待できます。

本研究成果は、2023年10月18日付アメリカ化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されました。

【研究背景と内容】

新規材料の探索は、学術的にも産業的にも重要であり、デバイスなどの高性能化、低消費電力、小型化、環境問題を含む新たな機能の創出につながります。材料の探索研究では、基底状態の構造を調べるなど、これまでに多くの効果的な材料が見つかり、広く利用されています。最近では、高エネルギー状態である不安定な相(速度論的な構造)を持つ準安定相材料に注目が集まっています。この分野では、金属ハライドペロブスカイトや金属相(1T 相)の二次元物質である遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition Metal Dichalcogenide, TMDs)^{注 5)}など、優れた材料が報告されています。特に、準安定相な金属で狭いバンドギャップ相を持つ第 VI 族であるモリブデンやタングステンの TMDs は、水素発生電気触媒や高容積キャパシタンスなど優れた性能を示します。このグループに属するいくつかの広いバンドギャップを持つ材料は、量子スピンホール相などの絶縁特性を示すこともあります。金属ハライドペロブスカイトの場合、多様なポリモルフ構造を持つ新しい構造変換性半導体としても分類されています。これらの材料は、高い拡散定数や対称性を持つため、固体電池のアクティブ電極材料として理想的です。鉛ハライドペロブスカイトは、高性能な光伝導体と光電子デバイスの開発にも使用されています。

従来の準安定相材料の製造技術には、イオン注入、直接合成、複数の前駆体法、化学的合成、物理的または化学的堆積、圧縮、急速冷却、ソフトケミカル、コンビナトリアル合成や機械的摩耗などがあります。また、メカノケミカル手法を用いて機械的エネルギー(例:ボールミリング)によって化学反応を誘発する手法も準安定相結晶の合成に使用されています。この手法は比較的環境に優しく、有害な有機溶媒を必要としない利点が挙げられます。

特に、硫化物やセレン化物の銅ベースの TMD システムは、電気的および磁気的特性に優れ、広く研究されています。また、テルライド材料^{注 6)}は高い光変換効率と優れた熱電特性を持つため、多くの研究が行われています。例えば、 Cu_2Te や CuTe などの銅とテルルの組成が異なる材料は、熱電材料への応用においても大きな関心を集めています。銅-テルル化合物^{注 7)}は安定相と準安定相など様々な組成を持つため、その結晶構造は複雑であり、銅-テルル構造は既知の銅ハライド中で最も複雑です。これらの材料の合成では、高温や高圧など過激な条件が必要で、実用化には課題が残っています。加えて、テルルは希少な材料であるため、テルルの特徴的な特性を活用しながら、コスト削減も求められています。

この研究では、ポリマーミセルを用いるソフトテンプレート法と電気化学的手法により CuTe_2 の結晶構造を制御しつつ、高品質で安定した CuTe_2 を低温と常圧下で合成する効果的な方法を開発しました(図 1)。さらに、異なる温度での CuTe_2 の化学組成の安定性を調べるため、金属電極の析出方法の検討、“その場”観察によって構造と化学的变化を評価した。また、合成した CuTe_2 半導体の光電子特性の調査を行いました。

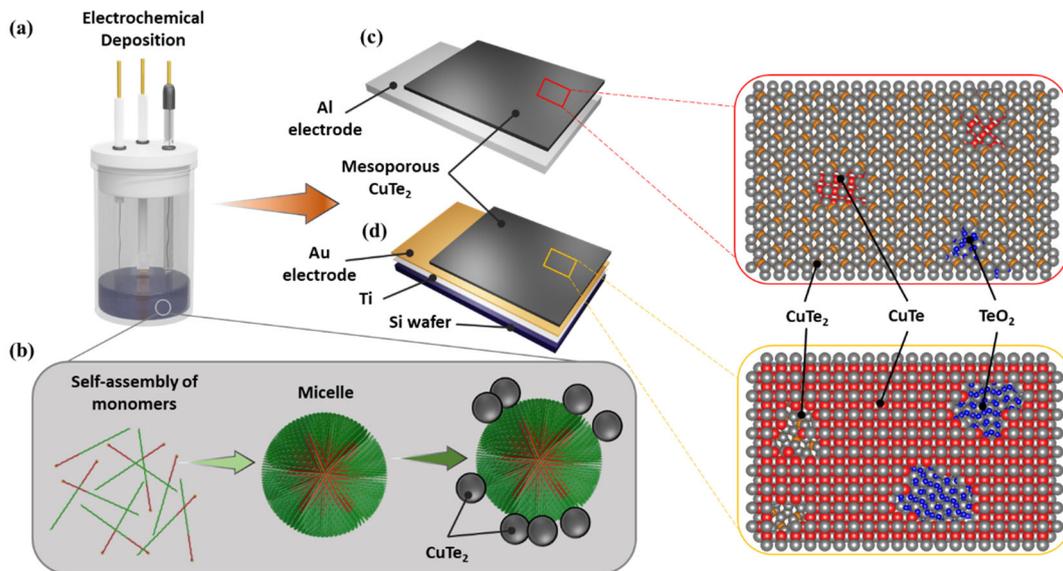


図 1. ポリマーミセルを用いるソフトテンプレート法と電気化学析出法を用いる準安定相型メソポーラス CuTe_2 半導体の合成法

本手法では、適切な基板選択とソフトテンプレート法を用いて、準安定相 CuTe_2 半導体を合成しました(図 1)。この手法では、ブロック共重合体^{注8)}が自己組織化することでポリマーミセルを形成し、メソポーラス半導体を合成するための基礎となります。安定なミセルの利用、及び合成条件(例:温度)を変えることで、結晶性の制御を可能にし、電極の選択が、メソポーラス準安定相型 CuTe_2 膜の成長を容易にすることを明らかにしました。特に、金属電極が、酸化または還元電位、pH レベル、および電解質組成などの電気化学反応条件に大きな影響を与えることが明らかになりました。

一般的に、還元電位が高い(金などの)金属電極は、析出物に含まれる不純物の量を減少させる傾向があり、還元電位が低い(アルミニウムなど)金属電極は不純物の量を増加させる傾向があります。各金属電極の化学反応性は、材料の構造、光学、および電気的特性を時間とともに変化させることが可能です。実際、種々の電極上でメソポーラス型テルル銅半導体の合成に成功しました。アルミニウム電極上で合成した準安定相型メソポーラス CuTe_2 半導体はポリマーミセルのサイズに相当する 16.8 nm のメソ孔を有することを電子顕微鏡から確認しました(図 2)。一方で、金電極上で合成した準安定相型メソポーラス CuTe_2 半導体は 16.6 nm のメソ孔^{注9)}を有していました。

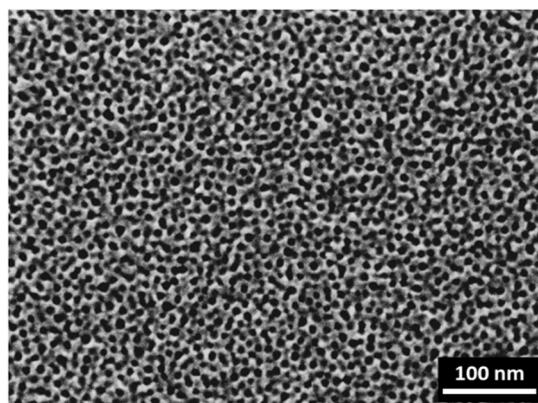


図 2. アルミニウム電極上で合成した準安定相型メソポーラス CuTe_2 薄膜の電子顕微鏡像

メソポーラス CuTe_2 半導体の光応答性を調べるために、光センサーを作製しました。この光センサー作製では、センシング要素となる CuTe_2 を幅 $1\ \mu\text{m}$ のアルミ電極間に析出させました(図 3)。このセンサーに、赤色発光ダイオード(LED)、緑色 LED、およびエアマス 1.5^{注10)}の疑似太陽光を照射して、アルミニウム電極上で合成した準安定相型メソポーラス CuTe_2 薄膜の電気伝導性を測定しました。 -10 から $+10$ V の電圧範囲で応答を示し、疑似太陽光、緑色 LED ($16.8\ \text{mW}/\text{cm}^2$) および赤色 LED ($10.6\ \text{mW}/\text{cm}^2$) 下で、顕著な応答を示しました。アルミ電極で作製した組成の異なる準安定相型メソポーラス薄膜 (CuTe) センサーの応答を類似の照明条件(強度および波長)で比較したところ、電流密度が高くなり、メソポーラス CuTe_2 薄膜の光応答性がメソポーラス CuTe 薄膜を上回る結果となりました。この強い光吸収特性は、メソポーラス CuTe_2 薄膜のバンドギャップ ($1.67\ \text{eV}$) が後者のメソポーラス CuTe 薄膜 ($2.35\ \text{eV}$) よりも低いためと考えられます。

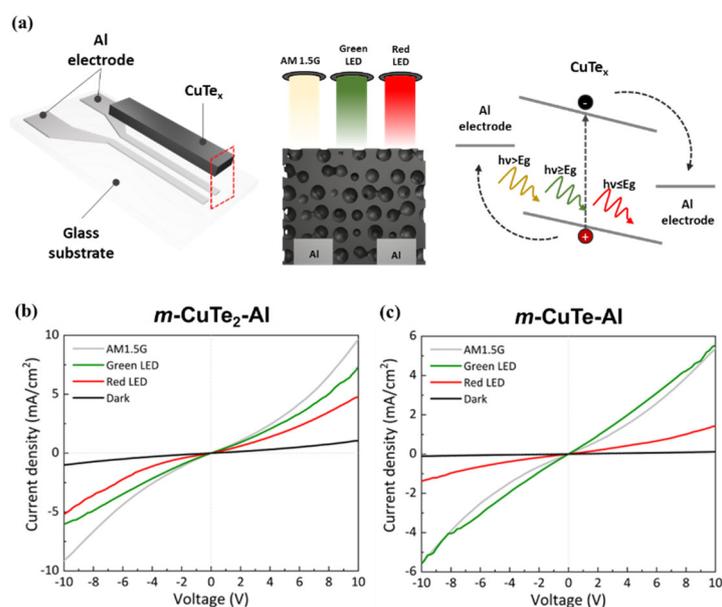


図 3. (a)照射時の電極構造とバンドギャップ、(b, c)アルミニウム電極上で合成したメソポーラス型 CuTe_2 薄膜と CuTe 薄膜の電流-電圧特性。

【成果の意義】

本研究では、適切な基板の選択、及び温度制御結晶化技術により、アルミ電極上に 16.8nm のメソポーラス構造を持つ準安定相型 CuTe_2 薄膜を電気化学析出法で合成することに成功しました。このメソポーラス CuTe_2 薄膜は、赤外線吸収材料(バンドギャップ、 $E_g = 1.67\ \text{eV}$)として機能しました。本研究で提案する手法は、前駆体のイオン濃度 (Cu イオンと Te イオン)を変化させることによって、銅-テルルの二元系のエネルギーバンドギャップ幅を制御できることを示しており、新たな工学アプローチを提案することになります(メソポーラス CuTe 薄膜のバンドギャップ、 $E_g = 2.32\ \text{eV}$)。"その場"観察法により、電極材料の選択が化学組成と銅-テルル半導体の構造の安定性に大きな影響を与えることを明らかにしました。従来の特種な容器を必要とする高温、高圧下での合成手法と比較して、低コストでの製造プロセスが可能になり、エネルギーペイバックタイム^{注11)}

の短縮も期待できます。以上から、高い光電変換効率と優れた熱電特性を示すテルルをベースとする材料を、汎用的に利用できる可能性のあることを実証しました。

本成果は、光伝導素子、可調光センサー、および検出器などへの応用が期待でき、光エレクトロニクス分野のさらなる発展が期待できます。

本研究は、2020年度から始まった「JST-ERATO 山内物質空間テクトニクスプロジェクト」の支援のもとで行われました。



名古屋大学大学院工学研究科の山内悠輔卓越教授の研究グループ

左からホアン・フォン・ファン講師(ニューサウスウェールズ大学)、濱田崇特任准教授(名古屋大学大学院工学研究科)、山内悠輔卓越教授(名古屋大学大学院工学研究科、JST-ERATO 山内物質空間テクトニクスプロジェクト研究総括、及びクイーンズランド大学)、シャーリアール・ホセイン准教授(クイーンズランド大学)

【用語説明】

注 1)ミセル:

水になじむ親水部と水になじまない疎水部を持つ両親媒性分子が集まってできたコロイドのこと。

注 2)準安定相型:

安定相よりもギブスの自由エネルギーが大きい状態のこと。

注 3)メソポーラス:

メソ細孔を有する多孔体のこと。

注 4)半導体:

電気伝導性が導体と絶縁体との中間の物質のこと。

注 5)遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition Metal Dichalcogenide, TMDs):

構成式が MX_2 で、遷移金属原子(M)と硫黄、セレン、テルルなどのカルコゲン原子(X)で構成される物質群のこと。

注 6)テルライド材料:

テルルを含む材料で、テルル化カドミウムやテルル化ビスマスなどがある。

注 7)銅-テルル化合物:

銅とテルルから構成され、組成と結晶構造で性質が変化する。

注 8)ブロック共重合体:

二種類の異なるポリマーが連結した高分子化合物のことで、ブロック共重合体はナノ構造を発現する自己組織化材料としても知られている。

注 9)メソ孔:

直径 2 nm 以下の細孔をマイクロ細孔、直径 2-50 nm の細孔をメソ細孔、直径 50 nm 以上の細孔をマクロ細孔と定義されている。

注 10)エアマス 1.5G:

エアマスとは太陽光のスペクトルを表し、大気通過量のこと。エアマス 1.5 はその通過量が 1.5 倍での到達光を表している。

注 11)エネルギーペイバックタイム:

電力や熱などのエネルギーを生産するエネルギー設備の性能評価のこと。

【論文情報】

雑誌名:Journal of the American Chemical Society

論文タイトル:Mesoporous Metastable CuTe₂ Semiconductor

著者:Aditya Ashok, Arya Vasanth, Tomota Nagaura, Caitlin Setter, Jack Kay Clegg, Alexander Fink,

Mostafa Kamal Masud, Md Shahriar Hossain, Takashi Hamada, Miharuru Eguchi, Hoang-Phuong Phan, and Yusuke Yamauchi ※下線は本学関係教員

DOI: 10.1021/jacs.3c05846

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c05846>