

金属原料を用いた Hf 系遷移金属ダイカルコゲナイドの低温合成

Low-temperature synthesis of Hf based transition metal dichalcogenides by metal source

信州大学¹, 信州大学カーボン科学研究所², ペンシルベニア州立大学³

○浦上 法之^{1,2}, 小澤 拓真¹, 橋本 佳男^{1,2}, Mauricio Terrones^{3,2}

Shinshu Univ.¹, Institute of Carbon Science and Technology.², The Pennsylvania State University³

○Noriyuki Urakami^{1,2}, Takuma Ozawa¹, Yoshio Hashimoto^{1,2}, Mauricio Terrones^{3,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

Hf 系遷移金属ダイカルコゲナイド(HfS₂ または HfSe₂)はキャリア移動度の高い層状半導体であり、低消費電力電子素子材料として期待されている[1]。近年では四塩化ハフニウム(HfCl₄)を前駆体とした化学気相堆積(CVD)法による HfS₂ の合成も報告されている[2,3]。ただしこれらの報告では作製温度が 1000°C 付近であり、他の TMDCs の CVD 合成においても共通して言えるが、より低温での作製が望まれる。また一般に流通している HfCl₄ の純度は 2-3N(数%の Zr を除く)程度であり、不純物混入がキャリア輸送特性の低下を引き起こす。その一方で現在入手可能な金属 Hf は最大 6N(数 100ppm の Zr を除く)[4]の高純度であるため、それを用いた CVD 合成が一般的に低温である数 100°C で可能となれば Hf 系 TMDCs の CVD 合成における新たな指針を示すことに期待できる。本報告では TMDCs の CVD 合成で検討例のある遷移金属と Te の共晶反応[5,6]を利用し、CVD 合成における高純度金属 Hf の低温供給に向けた基礎検討を行った。

実験には、電気管状炉トリボンヒータを用いた 2 ゾーン加熱機構を用いた。原料には金属 Hf ショット(6N)および Te 粉末(6N)を用い、図 1 に示すように配置した。Hf-Te の共晶温度は 450°C であるが Hf および Te は 550-750°C で加熱し、共晶反応の後に HfTe 前駆体として供給した。また HfS₂ を合成するために S 粉末(5N)を 250°C で加熱し、HfTe 前駆体の硫化を試みた。基板には c 面サファイア基板を用い、Hf および Te を充填したボートを覆う様に下向きに配置した。炉の加熱中には Ar ガスを 0.1L/m 流し大気圧とした。

図 2 に反応後におけるサファイア基板上に形成された HfTe₂ の Raman スペクトルを、挿入図には顕微鏡像をそれぞれ示す。550-750°C で加熱したすべての試料で図 2 の様な結果が得られている。Hf チャンクの表面は熱的や化学的に非常に安定した HfO₂ の自然酸化膜が形成されているが、Hf と Te の共晶反応を実現し、TMDCs の CVD 合成において比較的低温で結晶の前駆体として金属 Hf を基板へ供給可能であることがわかった。しかし S を供給していたにもかかわらず硫化物を形成することができず、次の検討課題となった。

参考文献[1] T. Kanazawa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 222777 (2016). [2] L. Fu, *et al.*, Adv. Mater. **29**, 1700439 (2017). [3] D. Wang, *et al.*, 2D Mater. **4**, 031012 (2017). [4] JX 金属 (http://www.nmm.jx-group.co.jp/products/compound_semiconductor/) [5] Y. Gong, *et al.*, ACS Nano. **9**, 11658 (2015). [6] F. Cui, Adv. Mater. **28**, 5019 (2016).

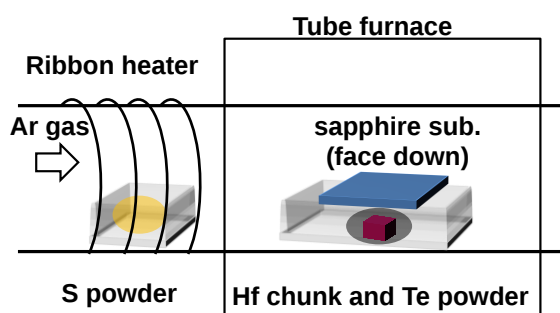


Figure 1. Schematic for CVD set up of HfS₂ synthesis assisted by Hf-Te eutectic reaction.

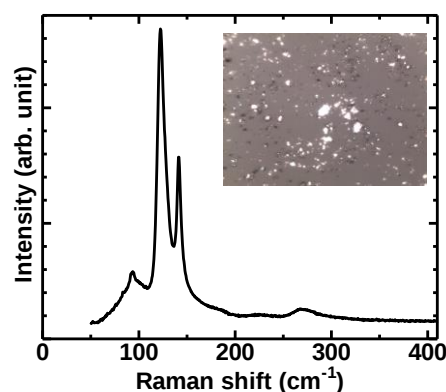


Figure 2. Raman spectra for HfTe₂ crystal formed by Hf-Te eutectic reaction. Inset: microscopy image of HfTe₂.