

令和元年6月12日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04896

研究課題名(和文) Ab-initio study of topological chalcogenide van-der-Waals heterostructures and superlattices

研究課題名(英文) Ab-initio study of topological chalcogenide van-der-Waals heterostructures and superlattices

研究代表者

Kolobov A. (Kolobov, Alexander)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・首席研究員

研究者番号：60357043

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、理論計算を駆使することで、次世代のエレクトロニクス用の新材料として注目されている層状カルコゲナイドという物質群の構造や電子状態、異種物質との組み合わせについて系統的に調査を行なった。主な結果は、(1)電子励起アシストによるMoTe<sub>2</sub>の構造相転移の理論的予測、(2)数原子層Ga<sub>2</sub>NとMoS<sub>2</sub>とのエピタキシャル接合の提案、(3)GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子における電子状態のトポロジカル特性と応力による制御、(4)GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子における欠陥と電子状態の関連の調査である。これらの理論計算による特性の予測は、今後のデバイス応用において極めて重要な知見であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、理論計算を中心に原子レベルの超極薄膜の電子状態について様々な観点から調査した。層状カルコゲナイドと総称される材料系では、原子レベルまで薄くなるとその特性が大きく変わることが知られているため、実験だけでなく、理論計算による予測が非常に重要な役割を果たす。本研究の理論計算によって、極薄膜の層状カルコゲナイドにおける構造や電子状態に関する多くの新たな知見を得ることができ、次世代の電子デバイス応用に向けて材料学的な見地から大きな貢献を行なった。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have carried out systematic investigations based on theoretical simulation for crystal and electronic structures of layered chalcogenide materials and their heterostructure as novel future electronics materials. The main findings of the project are (1) theoretical prediction of an electronic excitation-induced semiconductor-metal phase transition in MoTe<sub>2</sub>, (2) proposal of a MoS<sub>2</sub> substrate for van der Waals epitaxy a few layers Ga<sub>2</sub>N, (3) topological band structures and stress-induced tuning thereof in GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice, and (4) understanding the origin of electrical contrast in GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice. We believe that these observations will provide important insights for future development of novel chalcogenide-based devices.

研究分野：材料科学

キーワード：層状カルコゲナイド ファンデルワールス 電子状態 第一原理計算 密度汎関数理論 超格子 ヘテロ構造 応力制御

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、S や Se、Te といったカルコゲン元素を含む化合物、いわゆるカルコゲナイドの中で、ファンデルワールス力によって結びついた層状の結晶構造を有する物質群が注目を集めている。その一つが、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  や  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に代表されるトポロジカル絶縁体という新しい電子状態を持つ物質である。トポロジカル絶縁体では、波動関数のトポロジーの違いによってバルク自身は絶縁体であるにもかかわらず、表面状態は金属的な挙動を示す。この表面伝導状態は Dirac 粒子としての性質を有することから、次世代の新規電子デバイス用材料として注目されている。また、 $\text{MoS}_2$  や  $\text{MoTe}_2$  などは遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれ、原子層レベルまでの薄膜化による直接遷移化や、高移動度チャンネル材料としての期待が高まっている。一方で、それ自身が特異な電子状態を有するこれらの材料系であるが、それらを組み合わせた人工的なヘテロ構造も様々な興味深い物性を示すことが報告されている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、層状カルコゲナイド物質およびそのヘテロ構造における電子状態やトポロジカル特性などを系統的に理解することである。特に、非トポロジカル絶縁体/トポロジカル絶縁体積層構造である  $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の電子状態や、遷移金属ダイカルコゲナイドにおける電子励起の影響、化合物半導体との原子レベル界面の調査などを、理論計算を中心に行なった。

### 3. 研究の方法

電子状態の研究は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって行なった。CASTEP, VASP, WIEN2k といった汎用の計算コードを利用した。基本的には、コンピュータ上に結晶構造モデルを作成し、それを計算によって最安定構造まで緩和させ、その後電子バンド構造などを計算によって求めた。ファンデルワールス力における分散力は第一原理計算には考慮されていないため、構造緩和時は半経験的な補正項を導入した。単層などの計算には、十分な厚さの真空層を導入したスラブモデルを作成した。トポロジカル特性の計算においては、スピン軌道相互作用を考慮した計算を行なった。

### 4. 研究成果

(1)  $\text{MoTe}_2$  は代表的な遷移金属ダイカルコゲナイドの一つで、室温における安定相は 2H という結晶構造であることが知られている。また、バルクでは間接遷移を示すが、三原子のモノレイヤーにまで薄くすると直接遷移になることが実験、理論研究によって報告されている。本研究では、モノレイヤー  $\text{MoTe}_2$  における光誘起の構造相転移について理論的に調査した。室温では 2H 構造が安定な  $\text{MoTe}_2$  だが、高温で 1T' 構造に熱的に相転移することが知られている。本研究において、価電子帯の電子一つを伝導帯に励起した状態で構造緩和を行うと、熱力学的には報告がない、2H\* という Te の原子位置がずれた準安定構造へと相転移することが明らかになった。図 1 に示すように、2H から 1T' 相への相転移には比較的大きな活性化エネルギー ( $\Delta$ ) が必要であり、熱的には高温まで温度を上げる必要がある。一方で、電子励起下における 2H\* 相への構造相転移後であれば、1T' までのバリアは  $\delta$  へと非常に小さくなることが示唆された。また、電子状態密度をそれぞれのモデルで計算した結果、2H のみがバンドギャップを有する絶縁体であるのに対し、1T' と 2H\* は金属的であることがわかった。以上の結果より、モノレイヤー  $\text{MoTe}_2$  において、光照射などによる電子励起アシストによって、絶縁体-金属転移が引き起こせる可能性を理論的に予測することに成功した。この結果は、モノレイヤー  $\text{MoTe}_2$  の超高速光モジュレータや類似デバイスへの応用を示唆するもので、今後、異種物質とのヘテロ構造における詳細な特性などについても調査していく。

(2) GaN は発光ダイオードはじめ、近年ではパワーエレクトロニクス用の材料としても重要な物質である。GaN はバルクではウルツ鉱構造を示すが、薄膜化していくと表面における電気双極子の影響が強くなり、Haeckelite 型構造になることが知られている。この層状 GaN において、膜厚や応力がエネルギーバンドギャップに及ぼす影響を詳細に調査した。その結果、薄膜化することがバンドギャップは大きくなっていくことがわかった。また、引っ張り応力ではギャップは大きくなり、一方、圧縮応力ではギャップは小さくなることを明らかにした。さらに、遷移金属ダイカルコゲナイドである  $\text{MoS}_2$  とのヘテロ構造について原子レベルで考察を行なった。原子レベルで平坦な  $\text{MoS}_2$  上に GaN を成膜すれば、エピタキシャル上に Haeckelite 型構造が形成できることを理論的に示した。このような異種物質とのヘテロ構造を利用した準安定構造の安定化は、次世代の二次元電子・光デバイス応用において極めて重要であり、今後、実験によりヘテロ構造の作製・評価が期待される。

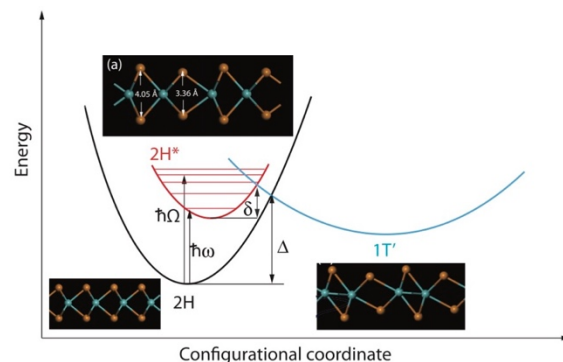


図 1.  $\text{MoTe}_2$  の電子励起を介した構造相転移。

(3) GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は元々不揮発性相変化メモリ用の材料として開発された経緯があり、従来合金に比して、低消費電力、高繰り返し書き換え動作を実現することから、次世代の相変化メモリ材料として注目を集めていた。一方で、非トポロジカル絶縁体/トポロジカル絶縁体の超格子構造を有していることから、そのトポロジカル特性についても高い興味を持たれていた。GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子の結晶構造モデルを図2(a)-(d)に示す。Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は五原子層をユニットとしており、隣り合う層とはファンデルワールス力によって結合している。本構造の逆格子を図2(e)に示すとともに、高い対称性を有するk点間を結んだバンド構造を(f) (スピン軌道相互作用なし)と(g) (スピン軌道相互作用あり)に示す。スピン軌道相互作用がない場合はわずかにバンドギャップが開いているが、スピン軌道相互作用を考慮することでΓ点においてバンドギャップが閉じることがわかる。(h)にスピン軌道相互作用の有無の比較をΓ点中心に示した。このようなトポロジカル材料におけるDiracコーンと呼ばれる線形のバンド分散はDirac電子としての特性を有することから、新規デバイス材料としての応用が期待される。また、バンドギャップの大きさは、結晶構造モデルに印加された応力によって0から0.2eV程度の範囲でチューニングできることを見出した(図2(i))。特に、Diracコーン(バンドギャップ0eV)の状態から圧縮、引っ張りどちらの方向のわずかな応力によってもたちまちギャップが開くことがわかる。このようなバンドギャップの変異性は同じDiracコーンを有するグラフェンでは観察されないため、本材料系に優位な特性であることが示唆された。

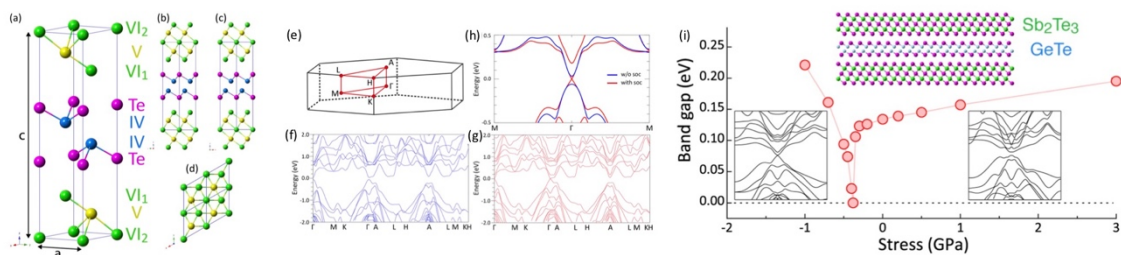


図2. GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子の結晶構造と、バンド構造計算結果、およびバンドギャップに及ぼす応力の影響。

(4) (3)で説明したGeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子において、本来意図された不揮発性メモリとしての応用に関し、二種類の異なる結晶状態における抵抗変化が記録原理であると考えられてきたが、具体的な電気抵抗の差の原因については不明であった。本研究では、超格子型相変化材料における可逆的抵抗変化メカニズムについて、詳細な電子状態計算を行い新しいモデルの提案を行った。図3(a)(c)は典型的なGe-Sb-Te三元組成層状結晶モデルにおける二原子層スイッチングモデルで、それらの電子状態密度(DOS)をそれぞれ(b)(d)に示した。Ge-Sb-Te三元合金において、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の二つの二元化合物の間を結ぶ擬二元タイライン上に多くの化学量論三元化合物が存在するが、このタイライン上の組成の化合物(例えばGST225, 124, 326)では、フェルミエネルギーは常に0eVにあることがわかる。これは、これらの化合物が欠陥等のない真性状態では電気的に中性であることを意味している。一方で、組成がタイラインからずれたGST214やGST236では、フェルミエネルギーが価電子帯中もしくは伝導帯中にあることがわかり、内因的にp型またはn型になっていることがわかった。これは、組成が相対的にGe-rich, Sb-poorもしくはGe-poor, Sb-richになることで電子が欠乏(p型)または過剰(n型)になることを示唆している。図3(e)の状態図上にこの状況を示した。実験的によく観察される二原子層欠陥が起きると、組成のタイラインからのずれが不可避免的に生じ、それがキャリアのタイプにバリエーションを生じさせることを示している。これらの概念を拡張することで、可逆的な抵抗変化が説明される。図3(e)は組成によるフェルミエネルギーの変化を示している。図3(f)にSET状態(低抵抗状態)、RESET状態(高抵抗状態)におけるフェルミエネルギーの分布を示している。SET状態においては欠陥が少なく、ほとんどのファンデルワールス層は理想的な組成状態=p型縮退半導体となっている。一方のRESET状態では、フェルミエネルギーの分布がよりブロードになり、一部はバンドギャップの中に形成されていると考えられる。物質内ではフェルミエネルギーは同じであることを考慮すると、これら異なる位置のフェルミエネルギーを有する層が共存する系では価電子端と伝導端が様でなくなり、擬似的にアモルファス等の不規則系物質のバンド構造に模した構造を有すると考えられる。電気抵抗はこの中の抵抗が高い層によって決定される。(g)に提案したモデルを示す。二原子層欠陥の少ないSET状態にRESETパルスと呼ばれる比較的強めで短い電気パルスを印加すると、印加された電界と発生するジュール熱の影響で原子が動きやすくなり、二原子層欠陥を形成しRESET状態(高抵抗)となる。一方で、比較的弱く長めのパルスによってSET状態(低抵抗)となる。これは、欠陥のアニール効果による消失によってフェルミエネルギーの分布が小さくなり、抵抗が下がることに起因している。今後、さらに詳細な計算と実際のメモリデバイスの実験によってメカニズムのさらなる追求、および、トポロジカル特性との関連などを調査していく計画である。



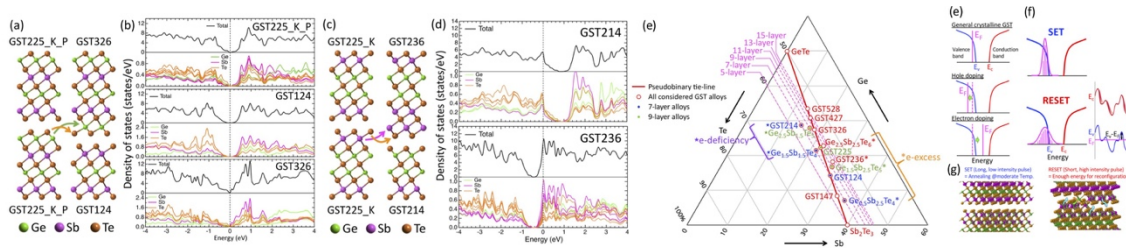


図 3. GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の電子状態に及ぼす組成の影響、Ge-Sb-Te 三元状態図、および抵抗変化のモデル。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Yuta Saito, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, John Robertson, and Alexander V. Kolobov, SSC 2018: Kolobov AV: Chalcogenide van der Waals superlattices: a case example of interfacial phase-change memory, Pure and Applied Chemistry, 査読有り, 印刷中, DOI: 10.1515/pac-2019-0105
- ② Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson, Origin of resistivity contrast in interfacial phase-change memory: The crucial role of Ge/Sb intermixing, Applied Physics Letters, 査読有り, 114 (2019) 132102, DOI: 10.1063/1.5088068, (論文誌表紙掲載、Featured Article に選出)
- ③ Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, and Junji Tominaga, Reconfiguration of van der Waals Gaps as the Key to Switching in GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Superlattices, MRS Advances, 査読有り, 3 (2018) 3413, DOI: 10.1557/adv.2018.444
- ④ Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, and Junji Tominaga, Atomic Reconfiguration of van der Waals Gaps as the Key to Switching in GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Superlattices, ACS Omega, 査読有り, 2 (2017) 6223, DOI: 10.1021/acsomega.7b00812
- ⑤ Yuta Saito, Kotaro Makino, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga, Manipulating the Bulk Band Structure of Artificially Constructed van der Waals Chalcogenide Heterostructures, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有り, 9 (2017) 23918, DOI: 10.1021/acscami.7b04450
- ⑥ Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, Junji Tominaga, B. Hyot, and B. Andre, Strain engineering of atomic and electronic structures of few-monolayer-thick GaN, Phys. Rev. Materials, 査読有り, 1 (2017) 024003, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.024003
- ⑦ Alexander V. Kolobov, Paul Fons, and Junji Tominaga, Electronic excitation-induced semiconductor-to-metal transition in monolayer MoTe<sub>2</sub>, Physical Review B, 査読有り, 94 (2016) 94114, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.094114

[学会発表] (計 12 件)

- ① Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, Mitrofanov V. Kirill, and Junji Tominaga, Van der Waals chalcogenide superlattices for advanced applications, 13th International Conference on Solid State Chemistry, (2018)
- ② Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, and Junji Tominaga, Reconfiguration of the SbTe-terminated van der Waals gap as a switching mechanism in GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices, European Phase-Change and Ovonic Symposium 2018, (2018)
- ③ Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, and Junji Tominaga, Van der Waals Gap Reconfiguration and Role of Antimony in Interfacial Phase-change Memory, Non-Volatile Memory Technology Symposium 2018, (2018)
- ④ Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson, Understanding the switching mechanism of GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 30th Symposium on Phase Change Oriented Science 2018, (2018)
- ⑤ Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson, Understanding the switching mechanism of interfacial phase change memory, Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS) 2018, (2018)
- ⑥ Yuta Saito, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Noriyuki Miyata, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga, Sputter Growth of Chalcogenide Superlattice Films for Future Phase Change Memory Applications, Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AIMES) 2018, (2018)

- ⑦ Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson, Understanding the crystalline and electronic structure of GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> chalcogenide superlattices, European Phase Change and Ovonic Symposium 2018 (EPCOS2018), (2018)
- ⑧ Yuta Saito, Paul Fons, Kotaro Makino, Kirill V. Mitrofanov, Fumihiko Uesugi, Masaki Takeguchi, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga, Sputter-grown 2D-TI/3D-TI stacking films in the Bi-Te binary system, New Trends in Topological Insulators (NTTI2018) and Narrow Gap Systems (NGS18), (2018)
- ⑨ Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Yuta Saito, and Junji Tominaga, Van der Waals Gap Reconfiguration and Switching Mechanism in Ge-Sb-Te Superlattices, CIMTEC 2018 8th Forum on New Materials, (2018)
- ⑩ Yuta Saito, Kotaro Makino, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga, Topological heterostructures of layered telluride compounds, 15th Annual Congress on Materials Research and Technology, (2018)
- ⑪ Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga, Role of van der Waals Interactions in Transition Metal Dichalcogenide Capped Topological Insulators, Materials Research Society Fall Meeting 2017, (2017)
- ⑫ Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga, Electronic Excitation-induced semiconductor-to-metal transition in monolayer MoTe<sub>2</sub>, Materials Research Society Fall Meeting 2016, (2016)

[その他]

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/neri/smdy/ja/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 連携研究者

連携研究氏名：富永 淳二

ローマ字氏名：(TOMINAGA, Junji)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：ナノエレクトロニクス研究部門

職名：首席研究員

研究者番号 (8桁)：10357577

連携研究氏名：フォンス ポール

ローマ字氏名：(FONS, Paul)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：ナノエレクトロニクス研究部門

職名：上級主任研究員

研究者番号 (8桁)：90357880

連携研究氏名：齊藤 雄太

ローマ字氏名：(SAITO, Yuta)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：ナノエレクトロニクス研究部門

職名：主任研究員

研究者番号 (8桁)：50738052

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。