
遷移金属カルコゲナイドにおける
構造多型の電場制御とエレクトロニクス応用
Electrical Control of Polymorphs in Transition-Metal Dichalcogenides
for Electronics Applications

H30助自73

代表研究者 中 野 匡 規 東京大学 大学院工学系研究科
量子相エレクトロニクス研究センター 特任准教授
Masaki Nakano Project Associate Professor, Quantum-Phase Electronics Center,
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

Layered transition-metal dichalcogenides (TMDCs) provide an important material platform as a host material system in the field of two-dimensional materials research due to their rich variety of properties depending on a combination of transition metals and chalcogens. On the other hand, TMDCs have unique structural property called “*polymorph*”, which is considered as a difference in a local coordination of chalcogens surrounding transition metals and/or a difference in a stacking sequence of each layer. This structural polymorph plays an essential for determination of the electronic ground state of TMDCs, and different polymorphs form different ground states even in the same chemical composition as represented by TaS₂; *2H*-TaS₂ forms a superconducting state while *1T*-TaS₂ forms a correlated Mott-insulating state. Therefore, controlling a polymorph by external means should lead to creation of novel device functionalities that are unachievable by conventional semiconductor devices.

In this study, we have explored novel properties and functionalities of TMDCs with metastable polymorphs by molecular-beam epitaxy (MBE). The most significant achievement is that we could stabilize *3R*-TaSe₂ as a metastable polymorph, and revealed that it exhibits unique properties distinct from those of thermally-stable *2H*-TaSe₂ as characterized with the pronounced superconducting state and the suppressed charge-density wave state. In addition, we verified that *3R*-TaSe₂ exhibits the spin-momentum-locked Ising superconductivity even in the thick-enough regime, which is absent in bulk *2H*-TaSe₂ due to its centrosymmetric nature. The second noteworthy achievement is that we could grow *1T*- and *1H*-CrSe₂ selectively that do not exist in nature, and verified that *1T*-CrSe₂ forms a correlated insulating state while *1H*-CrSe₂ forms a conventional insulating state. Those electronic states obtained in this study are all missing in their bulk counterparts, and therefore unachievable by an exfoliation-based conventional approach, demonstrating the usefulness of our MBE-based approach for exploration of novel properties and functionalities of TMDCs.

研究目的

グラフェンの発見以降、層状物質を単層にした際に発現する特異な電子物性が注目を集めている。本研究で対象とする遷移金属カルコゲナイド(TMDC)は、グラフェンに類似の蜂の巣格子を持つ代表的な層状物質であり、単層化に伴って空間反転対称性の破れや大きなスピン軌道相互作用などに起因した様々な興味深い物性を示すことが知られている。TMDCには遷移金属とカルコゲンの組み合わせに応じた種類が存在するが、同じ物質でも原子の局所配置や積層周期が異なる構造多型が数多く存在し、例えばVI族TMDCの場合、三角プリズム型の2H構造は多バレー半導体であるのに対して、正八面体型の1T構造は金属になるなど、構造多型と電子物性には密接な関係がある。一般に構造多型は試料の作製条件によって決まるが、最近の研究から、試料のキャリア数を変化させることによって構造多型を制御できることがわかってきた。本研究では、薄膜エピタキシー技術を駆使することで、構造多型の作り分けや天然には存在しない構造多型の安定化を実現することを目指した。また、それらに対して電気二重層トランジスタ(EDLT)による電界効果ドーピング技術を適用することで、構造の自由度を利用した新しい抵抗スイッチングデバイスを実現することを目指した。

概要

遷移金属カルコゲナイド(TMDC)は、グラフェンに類似の蜂の巣格子を持つ代表的な層状物質であり、単層化に伴って空間反転対称性の破れや大きなスピン軌道相互作用などに起因した様々な興味深い物性を示すことが知られている^[1-3]。TMDCには遷移金属とカルコゲンの組み合わせに応じた種類が存在するが、

同じ物質でも原子の局所配置や積層周期が異なる構造多型が数多く存在し、それに応じて多彩な物性を示すことが古くから知られている^[4-6]。例えば良く知られたMoS₂などのVI族TMDCの場合、三角プリズム型の2H構造は多バレー半導体であるのに対して、正八面体型の1T構造は金属になることが知られている。また、TaS₂などのV族TMDCの場合、2H構造は基底状態が超伝導であるのに対して、1T構造はモット絶縁体になることが知られている。このようにTMDCの構造多型と電子物性には密接な関係があるが、このような構造の自由度は従来の半導体には存在しない自由度であり、これを積極的に活用することができれば、これまでになかった新しい物性や機能性の創出につながる可能性がある。

一般にTMDCの構造多型は試料の作製条件によって決まるが、非平衡プロセスである薄膜エピタキシー技術を用いることで、天然には存在しない構造多型を準安定相として人工的に合成することが可能である^[7,8]。また、TMDCの電子数と構造多型には密接な相関があるため、電界効果ドーピングなどの手法で試料のキャリア数を変化させることにより、電圧で構造多型を制御することが可能である^[9]。以上を踏まえて、本研究では「(1) 薄膜エピタキシーによる構造多型の選択合成と新奇物質相の開拓」と「(2) 電界効果ドーピングによる新しい抵抗スイッチングデバイスの実現」を軸とする研究に取り組んだ。

まず(1)に関しては、準安定相である3R構造TaSe₂のエピタキシャル成長に成功し、これがバルク最安定相である2H構造TaSe₂よりも遥かに高い超伝導転移温度を示すことを発見した^[10]。そして、面内上部臨界磁場(H_{c2})の温度依存性を評価することで、この3R-TaSe₂は比較的厚い領域でもイジング超伝導状態と呼

ばれる特異な超伝導状態を形成していることを明らかにした^[10]。また、 TaSe_2 の層間にCrをインターカレーションさせることで、 $3R$ 構造から $2H$ 構造へと構造多型をスイッチング可能であることを発見した。さらに、薄膜作製条件を調節することで、基底状態がモット絶縁体である $1T\text{-TaSe}_2$ を選択合成可能であることを明らかにした。一方で、準安定相である $1T\text{-CrSe}_2$ のエピタキシャル成長に成功し、その基底状態が強相関絶縁体であることを角度分解光電子分光 (ARPES) 測定により明らかにした^[11]。また、薄膜作製条件を調節することで、天然には存在しない構造多型である $1H\text{-CrSe}_2$ のエピタキシャル成長に成功し、その基底状態が直接遷移型の多バレー半導体であることをAPRES測定により明らかにした^[11]。さらに、Te系TMDCの一種である $1T''\text{-TaTe}_2$ のエピタキシャル成長に成功し、これが単層極限においてバルクとは大きく異なる電子状態を示すことをAPRES測定などから明らかにした^[12]。一方(2)に関しては、 $T=200\text{ K}$ 近傍で構造歪みを伴った電荷密度波 (CDW) 転移を示す $1T\text{-TiSe}_2$ のエピタキシャル薄膜を伝導チャネルに用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) を作製し、その動作特性を検討することで、電界効果ドーピングによって結晶構造変化を伴った電子相転移が生じていることを示唆する結果を得た。

以上が本研究で得られた研究成果の概要である。本報告書では主に(1)に関して得られた成果に絞り、その詳細を記述する。

－以下割愛－