



## 結晶構造の次元性変化を人為的に制御し 電気抵抗が3桁変化するスイッチを実現

### 【要点】

- 2次元構造セレン化スズと3次元構造セレン化鉛の固溶体を作製し、自然材料では存在しない相境界を人工的に形成
- 温度変化によって3次元構造から2次元構造へ可逆的に転移
- 金属から半導体の電子構造へ変化し、電気抵抗率が3桁増加

### 【概要】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所の片瀬貴義准教授、神谷利夫教授、元素戦略研究センターの細野秀雄名誉教授らの研究グループは、2次元（2D）構造と3次元（3D）構造を人為的に制御することで、電気抵抗率が3桁スイッチする新材料を開発した。

材料の電子機能は結晶構造の次元性に強く依存する。そのため、結晶構造を人為的に制御できれば、大きな電子構造変化を伴う巨大な電気特性スイッチになると期待できる。しかし、強固で等方的な結合からなる無機結晶では、温度変化により構造の次元性まで大きく変化する例はこれまでなかった。

本研究では、高温固相反応法（用語1）と急冷処理を組み合わせた薄膜合成法により、2D層状構造を持つセレン化スズと3D岩塩型構造を持つセレン化鉛の固溶体を作製し、自然材料では存在しない2D-3D構造の相境界を人工的に形成することに成功した。この固溶体では、温度を変えることによって3D構造から2D構造へ可逆的に転移し、バンドギャップ（用語2）のない金属からギャップが開いた半導体へ変化するために、電気抵抗率が3桁増加することを明らかにした。

本研究成果は、結晶構造や化学結合が異なる無機結晶の固溶体系で、結晶構造を人為的に制御することにより、電気特性が大きくスイッチする新機能材料開発につながると期待される。

研究成果は「*Science Advances*（サイエンス・アドバンシズ）」誌に3月19日付（現地、米国時間）で掲載される。

## ●研究の背景

材料の電子機能は、元素の組み合わせと結晶構造の次元性に大きく依存する。本研究で着目したセレン化スズ (SnSe) の場合、シリコンと同程度のバンドギャップ 1.1 eV を持つ半導体であり、SnSe 単分子層が積層した構造を持つ (図 1a)。その結晶構造を詳しく見ると、Sn<sup>2+</sup>が持つ**孤立電子対** (用語 3) が周囲の Se と結合せず、電子反発によって局所的に歪んだ 2 次元 (2D) 的な層状構造になっている。一方、この孤立電子対はわずかな構造変化によって Se と共有結合を形成する。実際に、Sn よりイオン半径の大きい Pb を成分とするセレン化鉛 (PbSe) の場合には、Pb<sup>2+</sup>が孤立電子対を作らず、3 次元 (3D) 的な岩塩型構造が安定であり (図 1b)、バンドギャップが狭く (0.3 eV)、SnSe に比べて 1 桁以上大きな**キャリア移動度** (用語 4) と高い電気伝導度を示す。最近では、PbSe に Sn を一部置換した 3D 構造の (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)Se の場合にはさらにバンドギャップが縮小し、 $x = 0.3$  でバンドギャップがなくなって**トポロジカル電子状態** (用語 5) になることが知られている。

このように、2 次元的な SnSe (2D SnSe) と 3 次元的な PbSe (3D PbSe) では、構造次元性の違いから電子構造と電気特性が大きく異なる。そこで、2D SnSe と 3D PbSe を固溶体化 ((Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)Se) させて相境界を形成し、この固溶体に温度変化を与えて 2D-3D 構造を直接転移させられれば、バンドギャップ ( $E_g$ ) とキャリア移動度 ( $\mu$ ) が大きく変化し、電気抵抗率の巨大な変化やトポロジカル電子状態のスイッチングを示す新材料になると考えられる (図 1c)。

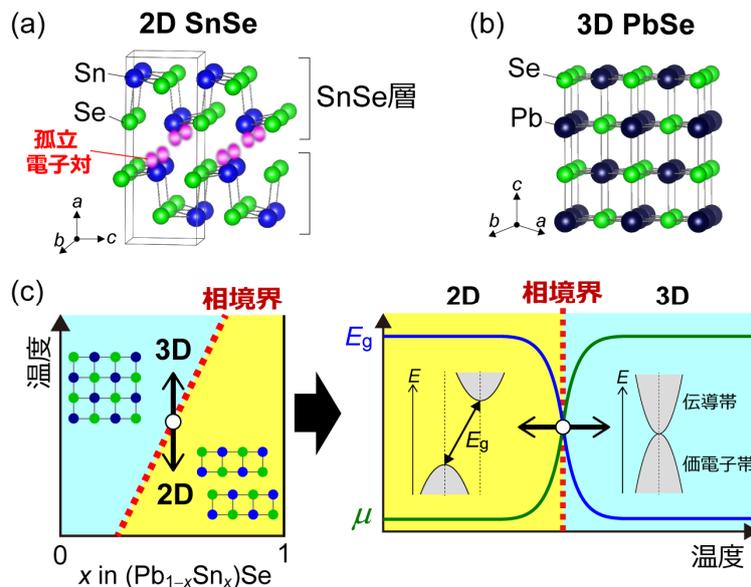


図 1 (a,b) 2D SnSe と 3D PbSe の結晶構造。(c) (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)Se 固溶体において、2D SnSe と 3D PbSe が直接接する相境界を形成できれば (左図)、温度変化により 2D-3D 構造を直接転移させ、バンドギャップ ( $E_g$ ) とキャリア移動度 ( $\mu$ ) を大きく変化させられる (右図)。

## ●研究成果

これまで報告されていた 2D SnSe–3D PbSe 系の平衡状態図（用語 6）（図 2 左）では、直接接する相境界がなく、中間に混合相領域が存在する。2D SnSe と 3D PbSe のように、異なる構造を持つ固溶体は一般的に固溶限（用語 7）が小さく、相境界を共有しないため、直接相転移は起こらないという問題があった。

そこで片瀬准教授らの研究グループは、2D SnSe–3D PbSe の相状態図において、温度 800°C の高温下であれば 3D  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$  が  $x \leq 0.5$  の広い組成で固溶することに着目して、高温相を室温へ凍結させることを考えた。そして実際に、高温固相反応と急冷処理を組み合わせた薄膜成長法によって、3D  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$  固溶体薄膜を作製した（図 2 右）。まずパルスレーザー堆積法（用語 8）により、PbSe 膜/SnSe 膜の 2 層構造を MgO 基板上に作製し、アルゴン 1 気圧の石英ガラス管に封入した。この石英ガラス管を高温で 30 分加熱処理した後に、冷却水に浸漬させることで、高温相である 3D  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$  固溶体の構造を室温でも凍結し、安定化させた。これにより、3D  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$  固溶体の固溶限を  $x = 0.5$  まで広げること成功した。

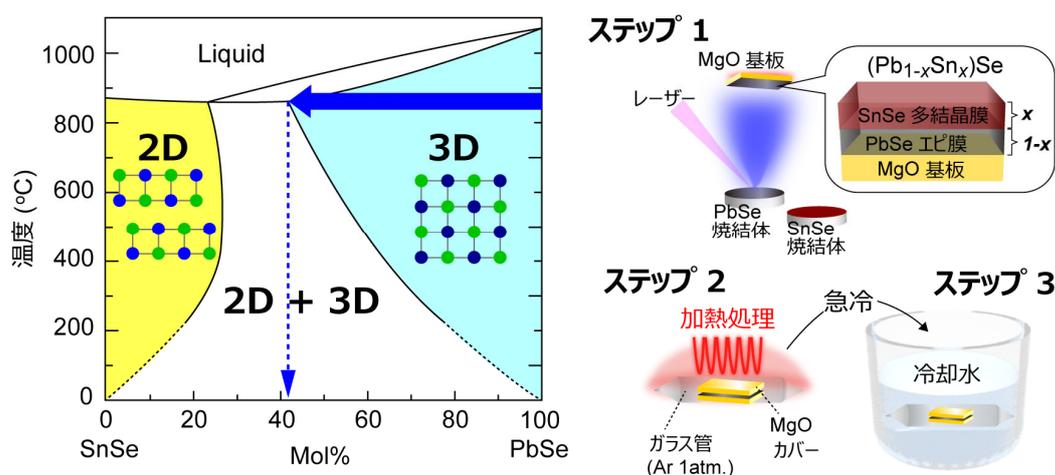


図 2 2D SnSe–3D PbSe の平衡状態図（左）、  
高温固相反応と急冷処理を組み合わせた薄膜成長法（右）

この 3D  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{Se}$  固溶体薄膜で電気抵抗率の温度変化を計測した（図 3 上）。まず、室温から低温に向けて降温したところ、温度 170 ケルビン（ $-103^\circ\text{C}$ ）付近において、金属的な温度依存性を示す低抵抗状態から高抵抗状態へスイッチし、電気抵抗率が 3 桁増加することが分かった（図 3 上の矢印 1）。次に、低温から高温に向けて昇温したところ、ヒステリシスを伴って高抵抗状態から低抵抗状態へ戻った（矢印 2）。再び降温させても、同様に低抵抗状態から高抵抗状態への転移が見られたことから（矢印 3）、電気抵抗率が可逆的に大きく変化することが分かった。こうした抵抗変化の起源を調べるために、キャリア濃度（図 3 中）

とキャリア移動度（図 3 下）の温度変化を計測したところ、キャリア濃度の変化は小さいが、キャリア移動度が温度 170 ケルビン付近で 3 桁減少しており、大きな電子構造変化を反映してキャリア移動度が減少し、電気抵抗率を増加させたと考えられる。

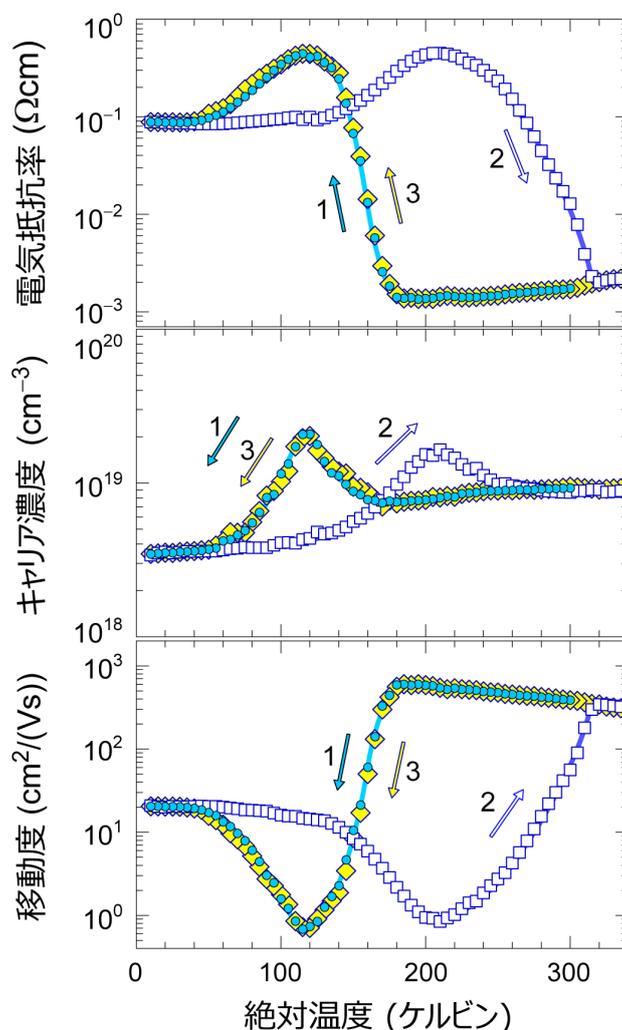


図 3 (Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)Se 固溶体薄膜の電気抵抗率・キャリア濃度・キャリア移動度の温度変化。

次に(Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)Se 固溶体薄膜の X 線回折の温度変化から、3D 相と 2D 相の相分率の温度変化を調べた (図 4)。室温では 3D 相の分率が 100%であったのが、極低温では 3D 相の約 80%が 2D 相へ転移しており、温度変化によって 3D 構造から 2D 構造へ変化したことが分かった。一方、低温から高温へ向けて昇温すると、2D 構造が 3D 構造へ戻ることが確認できた。以上のことから、(Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)Se 固溶体薄膜は、バンドギャップのない金属の電子構造を持つ 3D 構造から、ギャップが開いた半導体の電子構造を持つ 2D 構造へ転移するために、電気抵抗率が大きく変化したことが明らかになった。

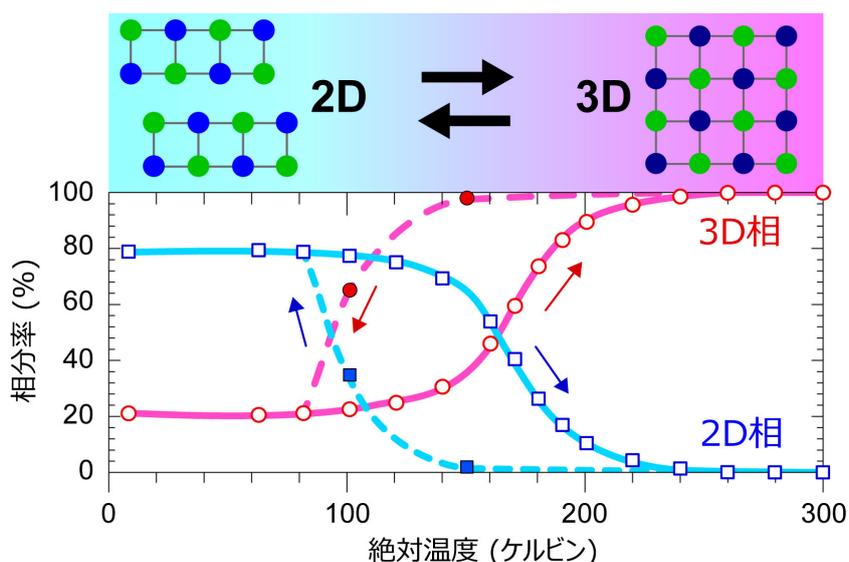


図4 温度に対する、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{Se}$  固溶体薄膜の 3D 相と 2D 相の相分率の変化。

### ●今後の展開

従来の固溶体（混晶）半導体には、主に結晶構造は同じだが、電子構造の異なる半導体材料系を固溶させて、バンドギャップや電気特性を連続的に変調させることで、半導体デバイスを高性能化させてきた歴史がある。一方、本研究で採用したのは、構造次元性が異なる無機結晶系を固溶体化させ、結晶構造を人為的に制御するという、全く新しいアイデアである。本研究では、結晶構造や化学結合が異なる無機結晶の固溶体系で人工的に相転移させられること、またそれにより大きな物性変化が起こることが明らかになった。こうした成果は今後、さまざまな材料系や結晶構造系において、結晶構造の制御によって特性を大きくスイッチさせることができる新機能材料の開発につながると期待される。

### 【用語説明】

- (1) **固相反応法**：高温で加熱し、固体内で構成元素を移動させて化学反応させることで、所望の化合物を得る手法。
- (2) **バンドギャップ**：電子が存在できないエネルギー帯であり、価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギー差がバンドギャップのエネルギーと定義される。バンドギャップが広いほど絶縁性が高く、狭いほど電気伝導性が高い。
- (3) **孤立電子対**：原子の最外殻の電子対のうち、共有結合に関与していない電子対のこと。孤立電子対の方向には化学結合を形成しないので、層状構造のような低次元構造を作りやすい。
- (4) **キャリア移動度**：物質中にあるキャリア（電荷担体）が、電場印加時に移動する速度を決める性能指数。キャリア移動度が大きいほど高速で動作する電子デバイスを作製でき、大きな電流を流せる。

- (5) **トポロジカル電子状態**：物質内部ではバンドギャップが開いている絶縁体であるが、その表面はバンドギャップがない金属状態となっている特殊な物質。通常の金属や半導体、絶縁体とは異なる興味深い種々の物性が現れる。
- (6) **平衡状態図**：ある組成と温度に対して、平衡状態で安定して存在する相の種類と領域を示した図。
- (7) **固溶限**：ある化合物の結晶構造の中に他の原子が入り込んでも、元の結晶構造の形を保って混じり合っている状態を固溶（混晶）といい、固溶体として他の元素が入り込める限界を固溶限という。
- (8) **パルスレーザー堆積法**：紫外パルスレーザーによって蒸発気化させた原料物質を基板上で反応させて、薄膜を成長させる合成法。

### 【付記】

この成果は文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>、科学研究費助成事業 挑戦的研究（萌芽）20K21075 により助成されたものである。

### 【論文情報】

掲載誌：*Science Advances*（サイエンス・アドバンスズ）

論文タイトル：Reversible 3D-2D structural phase transition and giant electronic modulation in nonequilibrium alloy semiconductor, lead-tin-selenide（和訳：非平衡 Pb-Sn-Se 固溶体半導体における可逆的な3次元—2次元構造転移と巨大電気特性変調）

著者：Takayoshi Katase\*, Yudai Takahashi, Xinyi He, Terumasa Tadano, Keisuke Ide, Hideto Yoshida, Shiro Kawachi, Junichi Yamaura, Masato Sasase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya\*（片瀬 貴義\*、高橋 雄大、ホー シンイ、只野 央将、井手 啓介、吉田 秀人、河智 史朗、山浦 淳一、笹瀬 雅人、平松 秀典、細野 秀雄、神谷 利夫\*）

### 【問い合わせ先】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 准教授

片瀬 貴義

Email: katase@mces.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5314

**【取材申し込み先】**

東京工業大学 総務部 広報課

Email: [media@jim.titech.ac.jp](mailto:media@jim.titech.ac.jp)

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661