

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 吉田 訓

「遷移金属カルコゲナイド超薄膜の物質開発と電子構造の研究」と題された本博士論文は6章から構成されており、第1章に研究背景、第2章に実験原理と方法、第3章に V_5Se_8 薄膜における磁性と電子構造、第4章に単層 $CrSe_2$ 薄膜成長と電子構造の解明、第5章に $TaTe_2$ 薄膜の電子構造、第6章に全体の結論が述べられている。

近年グラフェンに端を発する層間ファンデルワールス物質を対象とした単層化の手法が注目されている。なかでも、遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) は、構成元素の組み合わせにより半導体、金属、半金属、超伝導体を含む実に多様な物性を示すことから、単層化による幅広い物性開拓が期待される。たとえば単層 $FeSe$ で発見されたような高温超伝導や、低次元化にともなう強相関効果による高温磁性やトポロジカル相のような革新的な機能物性を持つ物質が潜んでいる可能性がある。本研究は分子線エピタキシー (MBE) 製膜と角度分解光電子分光 (ARPES) を用いることにより、低次元 TMDC 物質の探索と物性開拓を目指したものである。MBE を用いることにより、通常の熱平衡下では困難な固溶限界を超えた結晶成長や組成制御が可能になると同時に、新機能探索のうえで有効な単層化、層数制御やヘテロ接合界面といった薄膜ならではの物質開発を行うことができる。また、ARPES は光電効果を用いた電子分析法であり、物質中の電子が持つエネルギー、運動量や軌道の情報を一度に得ることのできる強力なプローブである。これらの手法により得られた実験結果を第一原理計算と比較しつつ相乗的に分析することにより、TMDC の超薄膜作製と物性解明を推進した。

以下では各章ごとに内容を詳細に述べる。

第1章では、本研究の背景として、対象とする物質群である TMDC の示す多様な物性とそれを理解するうえで必要となる基礎的な事項について説明するとともに、2次元物質として重要度の増している原子層 TMDC 系の先行研究を紹介している。また、そのなかで、本研究で用いる MBE 製膜法の果たすべき役割と位置づけについて論じている。

第2章では、本研究で単結晶薄膜成長に用いた MBE 法や試料作製準備、評価に関する手法を説明するとともに、電子構造の解明に用いた ARPES や元素選択磁性計測に用いた X線円二色性分光 (XMCD) といった計測手法の原理や解析に必要な基礎知識が述べられている。また、独自に最適化した試料作製から各種評価、計測に至るまでの試料輸送方法や表面準備などの実験フローを述べるとともに、電子構造の分析に用いた第一原理計算について説明されている。

第3章では、バナジウムがセルフインターカレートされた V_5Se_8 単結晶薄膜における低次元強磁性について述べている。まず薄膜成長条件を最適化し、結晶構造評価を行うことにより化学組成を確定した。共同研究による輸送特性 (異常ホール効果) の測定をもとに、3層から30層膜厚試料においてバルクにはない低次元強磁性の発現を見出した。また、XMCDによりバナジウムの強磁性成分を確認するとともに、ARPESで得られた3次元バンド構造と第一原理計算を比較することにより、本物質の磁性の起源について議論した。

第 4 章では、化学的に不安定な CrSe_2 の薄膜成長とその電子構造の解明について述べている。新物質開拓の観点から、バルクでも非常に研究例が少ない CrSe_2 を対象とし、成長時の基板温度により 2 種の異なる構造を持つ単結晶を作成することに成功した。ARPES と第一原理計算との比較により、低温成長試料は T 型構造（八面体配位）と同定され、低温においてバルクとは異なる強相関絶縁体として振る舞うことが確認された。一方、高温成長試料では MoS_2 系と類似した半導体的な電子構造が確認された。これは、第一原理計算との比較により、これまでバルクを含め作成の報告例がない H 型（三角柱配位） CrSe_2 であることが強く示唆される。

第 5 章では、 TaTe_2 低次元薄膜の成長と観測された電子構造について述べている。バルクの TaTe_2 はリボン型鎖状歪や 7 原子クラスター電荷密度波などの多様な超構造を示すことで知られており、その電子構造における層間 Te-Te 結合の重要な役割が指摘されている。本研究では、低次元化による電子状態の大きな変化を期待し、 TaTe_2 の超薄膜作製に取り組んだ。成長条件の探索により単層から 10 層の試料作製に成功し、ARPES および内殻光電子分光により単層試料においてバルクや 10 層試料にはない Ta 電子分布の大きな偏りを示唆する結果が得られた。

第 6 章では、本研究によって得られた成果がまとめられている。

本研究は、 V_5Se_8 、 CrSe_2 、 TaTe_2 という多様な TMD 超薄膜を世界に先駆けて MBE により作製するとともに、ARPES をはじめとする種々の計測や第一原理計算により、低次元固有の新規物性や電子構造に関する包括的な知見を得たものである。今後はこれらを用いたヘテロ接合やデバイスなど、さらに新しい電子相や複合的な機能物性を創出する可能性を提示しており、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待される。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。