

博士論文（要約）

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

吉田 訓

序章

2004年の剥離法によるグラフェンの実現とその特異な物性の発見以来、二次元物質に関する研究は爆発的に広まった。二次元物質の研究対象は、グラフェンにとどまらず、剥離法の汎用性も相まって様々な層状物質に波及している。現在まで、二次元物質では超伝導やトポロジカル物性、密度波、磁性に関連した、バルクでは見られないようなエキゾチックな物性が現れることが明らかとなりつつある。さらに、二次元物質はファンデルワールス (vdW) ヘテロ構造の構成要素という点でも重要である。vdW ヘテロ構造では、層状物質を重ね合わせて人工的に構造をデザインすることで、天然の物質では得られないような物性・機能を得ることができると考えられ、現在様々な構造が試みられている。このように、二次元物質の開発とその物性の観測の重要性は、日に日に増しているといえる。

二次元物質に関する研究の舞台として最も注目を集めているものの一つが、層状遷移金属カルコゲナイドである。この物質群は構成元素と結晶多型のバラエティに富み、その組み合わせによって多彩な物性を示すことで知られている。また、元素置換によるドーピングや層間へのインターカレーションにより、キャリア数の制御や磁性の付与といった物性制御を行うことができる。このような高い自由度を持つ遷移金属カルコゲナイドは二次元物質開発の格好の舞台であるといえる。

また、二次元物質の研究においてはその手法も重要となる。vdW ヘテロ構造への応用を視野に入れたとき、ボトムアップ的なアプローチである分子線エピタキシー (MBE) 法は強力な手法となる。MBE では大面積かつ膜厚の良く制御された薄膜を得られるため、分光法との組み合わせが比較的容易である。また、熱力学的に非平衡な成長過程であるためバルク結晶からのトップダウン的なアプローチでは実現できないような二次元物質を実現できる可能性を秘めている。

このような背景のもと、本研究では、遷移金属カルコゲナイドを舞台として MBE を用いることで剥離法では得られないような二次元物質を開発し、それらにおける新奇物性を開拓することを目的とした。本研究では、X線吸収磁気円二色性測定 (XMCD) や角度分解光電子分光 (ARPES) といった分光実験を主に用いることで元素選択的な磁性評価や電子構造の直接観測を行い、輸送特性のみでは評価が困難な物性やそもそも輸送測定が困難な単層試料の物性に関して議論を行っている。

第3章 エピタキシャル V_5Se_8 薄膜における磁性と電子構造

本章では、 V_5Se_8 のエピタキシャル薄膜を作成し、バルクには見られない強磁性秩序が現れたことを報告する。二次元磁性体は理論的には古くから研究されてきたが、実験的に実現されたのは2017年と最近のことである。これまで、 CrI_3 、 $Cr_2Ge_2Te_6$ 、 Fe_3GeTe_2 などの先駆的な研究によっ

て、Mermin-Wagner の定理の主張するように、磁気相互作用の異方性によって二次元極限での磁性の振る舞いが変わることが明らかとなった。一方で、三次元（バルク）で強磁性でない物質において薄膜・薄片化することで強磁性を発現させることができるか、など磁性の二次元での振る舞いには未解明な部分が多く、さらなる二次元磁性体の開拓が求められている。また、二次元磁性体は vdW ヘテロ構造の欠かせないピースでもあり、応用の観点から見たとき MBE によるボトムアップ的なアプローチが重要である。

本研究では、 V_5Se_8 という層状物質 VSe_2 に V が 1/4 インターカレートされた物質の薄膜をサファイヤ基板上に作成した。 V_5Se_8 はバルクでは遍歴反強磁性体であることが知られている。一方で、30 層 V_5Se_8 薄膜では XMCD によって V 3d 電子由来の磁気モーメントが観測され、強磁性秩序が発現していることが見出された。中野氏、Wang 氏（岩佐・中野研究室）によって行われた異常ホール抵抗測定の結果と併せて、本研究で得られた厚さ 3 層～30 層の V_5Se_8 薄膜では二次元極限で自発磁化が消失する磁気異方性の弱いタイプの強磁性薄膜であることが示唆された。また、軟 X 線を用いた ARPES と第一原理計算を行い、V インターカレーションが電子構造と物性に及ぼす影響を明らかとした。さらに、薄膜特有の強磁性の起源について表面/界面の効果に着目した議論を行った。

第 4 章 単層 $CrSe_2$ の作成とその電子構造

VI 族遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)は $H-MoS_2$ に代表されるスピン・バレー物性や $T-WTe_2$ におけるトポロジカル物性など、最も盛んに研究されている二次元物質の一つである。一方で、VI 族 TMD の一種である $CrSe_2$ は、不安定な Cr^{4+} に起因する準安定物質であるために研究があまり進んでいない。バルク $CrSe_2$ は、他の VI 族 TMD とは異なり 1T 構造を持ち、H 型の構造は報告されていない。バルク 1T- $CrSe_2$ は Cr の価数不安定性や三重縮退した t_{2g} 軌道に電子が 2 つ占有することによる軌道自由度、磁性など複数の自由度が絡み合った系であり、それに関連して 190 K と 170 K において逐次的な構造相転移と反強磁性相転移を示す。

本研究では、MBE が熱力学的に非平衡な成長であることに着目し、不安定な $CrSe_2$ の単層薄膜の作成を行い、二次元物質での複数の自由度が絡み合った物性の観測を試みた。 $CrSe_2$ 薄膜においては、成長温度を変化させることにより T 型と H 型を選択的に作成することに成功した。ARPES による電子構造の観測から、単層 H- $CrSe_2$ は、他の単層 H 型 VI 族 TMD と同様に半導体的なバンド構造を有していることが明らかとなった。一方で、単層 T- $CrSe_2$ は、低温でフェルミ準位にギャップが開く絶縁体的な電子構造から高温で有限の状態密度を持つ金属的な状態に相転移（もしくはクロスオーバー）することが明らかとなった。この低温におけるギャップは *in-situ* カリウム蒸着により急速に抑制され、最終的に擬ギャップ的な電子構造となることが観測さ

れた。このギャップの振る舞いは強相関物質であるイリジウム酸化物や銅酸化物に見られる特徴と類似していることから単層 $T\text{-CrSe}_2$ においても電子相関効果が重要であることが示唆された。さらに、観測された電子構造に加えて第一原理計算の結果から単層 $T\text{-CrSe}_2$ は、基底状態において強相関絶縁体となっていることが明らかとなった。これらの結果は CrSe_2 薄膜を成長した初めての報告であり、特に $H\text{-CrSe}_2$ はバルクでも存在しない新物質である。

第5章 TaTe₂ 薄膜の結晶構造と電子構造

V 族遷移金属ダイテルライド $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) は、層内の M 原子が三量体を作り、それが二重の鎖(double zig-zag chain)のように配列する $1T'$ と呼ばれる特徴的な構造を持つ。これは、層間の Te-Te 結合が重要な役割を果たしていると考えられている。層間結合の重要性は、二量体形成する IrTe_2 でも議論されている。 IrTe_2 では元素置換により二量体形成を抑制すると超伝導が発現することが報告されている。以上の観点から、筆者は原子層数層の $M\text{Te}_2$ において層間結合の変調によって新奇物性が発現するのではないかと考えた。先行研究において VTe_2 では単層極限で三量体形成が抑制され、室温で T 構造を持ち、低温で 4×4 の CDW を起こすことが報告されている。一方、 TaTe_2 では三量体のパターンを変える相転移を示すことなどから単層で VTe_2 とは異なる振る舞いが期待される。

本研究では TaTe_2 の 10 層と単層の薄膜を作成した。10 層の TaTe_2 薄膜では RHEED や XRD、Raman 分光測定から室温の構造はバルクと同じく T' 構造を持つことが明らかとなった。また、 $\text{Ta } 4f$ 内殻光電子分光測定では、室温において T' 構造での二つの非等価な Ta サイトに由来する 120 meV 程度の分裂が観測された。これはバルク $1T'\text{-TaTe}_2$ における分裂幅と同程度である。一方で、単層の TaTe_2 薄膜においては $\text{Ta } 4f$ 軌道の分裂が 550 meV 程度まで劇的に増大する様子が観測された。また、ARPES によって観測された価電子帯の電子構造と第一原理計算との比較においても格子歪みの存在が示唆された。これらの結果は、単層 TaTe_2 ではバルクとは異なる結晶構造および電子構造が実現していることを示唆している。

結論

本研究では、MBE の vdW ヘテロ構造への拡張性の高さや熱力学的非平衡な成長過程といった特徴に着目し、ARPES をはじめとした分光実験と第一原理計算を用いて、遷移金属カルコゲナイドにおいて二次元物質の開発とその物性観測を行った。第3章では、 V_5Se_8 薄膜を成長し、薄膜に特有の強磁性を発現することを明らかとした。第4章では熱力学的に不安定な単層 CrSe_2 薄

膜を結晶多形選択的に成長し、その物性を明らかとした。第 5 章では、層間結合の強い TaTe₂系の超薄膜を成長し、単層においてバルクとは異なる物性が発現していることを示唆する結果を得た。今後、本研究で得られた結果は vdW ヘテロ構造を用いた新奇物性の開拓や、剥離法では得られない二次元物質へのアプローチへと応用されると期待される。