

論文の内容の要旨

論文題目 Electronic phase control in two-dimensional materials
 (2次元物質における電子相制御)

氏 名 吉田 将郎

背景と目的

物質を原子レベルの大きさにすれば、バルク物質に無い性質が出現し、さらにデバイス化すれば効果的に物性制御できる可能性が生まれる。このナノサイエンスの発展を支える要素の一つが、新しいナノ物質の開拓である。特に炭素原子膜であるグラフェンの発見は画期的である。グラフェンの発見によって、あらゆる層状物質が、超薄膜あるいは単原子膜になりえることが分かったからである。現在「2次元物質」と呼ばれる層状物質の超薄膜は、新しいナノ物質としてますます重要になっている。

これまでの2次元物質研究において、グラフェンのディラック点のような超薄膜の特殊なバンド構造に基づいた新奇半導体物性が次々と明らかになってきた。一方で、電子相関の強い金属的な2次元物質の研究は未開拓である。そこは電子相転移の舞台であり、系が単層あるいはナノスケールになった場合の相転移の振る舞いは非常に興味深いと同時に、新機能探索の対象になりえる。低温秩序相が、薄膜化に伴う低次元化によって抑制されやすくなるとともに、外場によって制御しやすくなるからである。

本博士論文では、2次元物質における電子相転移への薄膜化効果を明らかにし、新奇電子相を探索し制御することを目指して研究を行った。

実験

具体的には、超伝導転移を示す 2H-NbSe_2 と、電荷密度波 (CDW) 相転移を示す 2H-TaS_2 、 1T-TaS_2 層状物質超薄膜を研究対象とした。まず層状物質を剥離してマイクロサイズの超薄膜を SiO_2 基板上に転写した。そして電子線リソグラフィーの技術を使って超薄膜上に電極を設置することで、2次元物質のデバイスを作製した。電気伝導特性の測定を主たる手段として、電子相転移の膜厚依存性を調べ、電子相探索とその電気的な制御を行った。

結果と考察

1. 超伝導2次元結晶の電子相制御

2H-NbSe₂ 超薄膜において、その超伝導転移への薄膜化効果を観測し、さらに電界効果による相転移制御を実現した。

まず膜厚の減少とともに超伝導転移がブロードになり、転移温度の低下が観測された。これらは、膜厚の減少に伴う揺らぎの増大と乱れの顕在化、および薄膜化によるバンド構造の変化に伴う状態密度の低下によって説明できる。

次に電気二重層トランジスタ構造を超薄膜について作製した。ゲート電圧の大きさに依存して、可逆、不可逆な超伝導転移温度の変調を行うことが出来た。前者は静電的キャリアドーピング、後者は電気化学的なエッチングによるものであることが示唆された。

2. 2次元結晶の物質相、電子相探索

CDW 相転移を示す 2H-TaS₂ バルク単結晶から超薄膜を作製し、2H 型に比べて大幅に CDW 秩序が促進された新しい結晶多形を発見した。

結晶多形が 2H 型のバルク結晶を剥離して超薄膜を作製、デバイス化し、マイクロビーム X 線を用いて格子定数を決定した。すると格子定数はデバイス間で大きな幅をもって分布した。そしてバルク物質研究で既知の 2H 型、6R 型に加えて、未知の多形を有する試料を見出した。これを便宜的に 2H' 型と呼ぶことにする。電気抵抗測定から、2H' 型の CDW 転移温度が、2H 型のその 2 倍以上であることが明らかとなった。6R 型はマイナーフェーズとしてバルク単結晶内に存在していたと考えられる。よって 2H' 型も、マクロなサイズには成長できない準安定相としてバルク結晶内に存在しており、剥離によって抽出することが出来たと考えられる。本結果は、層状物質を超薄膜にすることで、バルク研究からは全く予想できない物質相、電子相を実現できることを強く示している。

また 2H' 型の薄膜に関して静電的キャリアドーピングを行い、その電子相図を作成した。電子および正孔の注入に伴って、CDW 相が抑制、促進される振る舞いが観測された。この結果は、フェルミ準位の変調によってフェルミ面形状すなわちネスティング条件が変化していると捉えることが出来る。

3. 2次元結晶の準安定電子相探索と制御

3.1. 一次相転移への薄膜化効果

一次の CDW 相転移を示す 1T-TaS₂ において、薄膜化によりキネティクスが急激に遅くなることを発見した。

1T-TaS₂ の低温相は Commensurate (C) CDW 相であり、絶縁体的である。一方室温相は Nearly Commensurate (NC) CDW 相と呼ばれ、半導体的な電気伝導性を示す。NC 相は格子と CDW のうなりと見なすことができ、絶縁体的な C 相ドメインが周期的に

配置された構造である。NC 相と C 相の間の転移は、大きなヒステリシスを伴う一次相転移である。

膜厚を連続的に減少させていくと、冷却時の NC-C 相転移温度がわずかに低下し、そして突然相転移が消滅した。しかし一次相転移は動的なものであって、時間すなわち冷却速度に依存する。膜厚の十分小さな薄膜において NC 相が低温で凍結していたことが分かった。膜厚が小さいと過冷却 NC 相が生じやすくなり、徐冷して初めて熱力学的安定な C 相に転移できる。つまり薄膜化に伴う低次元化によってキネティクスが遅くなって、準安定状態が実現しやすくなるという、一次相転移を示す2次元物質特有の薄膜化効果を明らかにした。

3.2. 新奇準安定電子状態への電流スイッチング

さらに、1T-TaS₂ 超薄膜面内に 1 kV/cm オーダーの強電場を印加することで、熱的に到達できない新奇準安定電子相を誘起できることを発見した。

NC 状態の薄膜面内に強電場を印加、遮断すると、概して抵抗値が減少し、不揮発性スイッチングが生じた。そして冷却すると金属的な電気伝導が観測された。これを便宜的に NC* 状態と呼ぶことにする。昇温すると NC 相への回復が観測され、NC* 状態が準安定状態であることが分かった。不揮発性スイッチングの閾値電場の温度依存性を調べることで、CDW のデピニングをきっかけに準安定な NC* 相が形成されることが明らかになった。スイッチングの膜厚依存性を調べることで、薄膜化による遅いキネティクスが NC* 相を長寿命化していることも明らかになった。またホール測定などから NC* 相が半金属的な電子構造を有することが示唆された。

結論

まず一次相転移を示す2次元物質について顕著な薄膜化効果を見出した。具体的には薄膜化によってキネティクスが遅くなり、過冷却状態が実現しやすくなることを明らかにした。一方、バルク結晶の薄膜化によってあらゆる準安定な結晶多形を抽出できるという可能性も見出した。

そして電界効果キャリアドーピングによって2次元物質の電子相を制御できること、また電流スイッチングによって新奇な準安定電子相を誘起できることを発見した。

総じて、2次元物質にはバルク状態では到達できない準安定な物質相、電子相が潜在していて、それらは薄膜化、デバイス化によって誘起、制御できるということを明らかにした。