

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 吉田 将郎

2次元物質グラフェンの発見を契機として、2次元物質という新たな物質科学が誕生した。それは、物質を原子層レベルまで薄くすると物質のバンド構造がバルクと異なるものに変化し、その電子物性が劇的に変貌することに由来している。前世紀にも2次元物質の研究が盛んにおこなわれていたが、あくまで MOS-FET や半導体ヘテロ接合など、対象が非常に限られていた。しかし今世紀における2次元物質は、試料作製技術の劇的な進展によって、多様な物質群へのアクセスが可能になり、一大分野を築くに至っている。ただ、その多くはグラフェンにみられるようなバンド構造の変調に起因するものがほとんどであった。本論文では層状構造を有する金属性遷移金属ダイカルコゲナイドについて、薄膜化による相転移の変化を系統的に明らかにし、それをもとに電子相の制御を行っている。その結果、2次元化によって相転移の様相が劇的に変化することを見出し、バルクでは実現不可能な多様な準安定状態を発見することに成功した。本論文は8章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章では、2次元物質の歴史から始まり、対象物質である金属性遷移金属ダイカルコゲナイドのバルク結晶の電子状態や2次元物質における電界効果デバイスなどの基本事項が簡潔に述べられている。本研究では4つの物質を対象としているが、それらの物性については各章の最初で紹介されている。第2章では、対象とした結晶の作製方法、電子ビームリソグラフィーを用いたデバイスの作製法と電気伝導度測定法、さらに放射光を用いたマイクロビーム X 線回折実験法の説明がなされている。

第3章では超伝導体 2H 型  $\text{NbSe}_2$  における超伝導転移温度の薄膜化効果を論じている。本系はバルク状態で 7 K の臨界温度を有する超伝導体であるが、これを機械的剥離法により2次元化することによって、臨界温度が膜厚とともに減少してゆくことを明らかにした。また、電気二重層トランジスタ特性を測定することによって、電界効果による電子密度依存性、さらには電気化学的エッチングによる膜厚依存性が議論されている。

第4章では、機械的剥離法により発見された  $\text{TaS}_2$  の新たな多型について報告している。バルクの 2H- $\text{TaS}_2$  単結晶を剥離することによって得られた2次元結晶のデバイスに対し、マイクロ X 線ビームによる格子定数決定と電気抵抗の温度依存性を測定することにより、2H および 6R 型の物性を示すことを明らかにした。その後、非常に c 軸長が小さく、電荷密度波相転移温度が非常に高い新たな多型が存在することを発見した。論文では、結晶化学的観点からの考察により、 $2\text{H}_b$  または 3R 型  $\text{TaS}_2$  という、これまでバルクの形態では単離されたことのない新たな多型であると同定した。

第5章では、温度変化に対し2つの1次相転移を示すことで有名な 1T 型  $\text{TaS}_2$  の薄膜化効果が述べられている。1T- $\text{TaS}_2$  は、2つの1次相転移において電気抵抗の不連続な跳びを示し、360 K 以上を IC 相、360 K 以下 150 K 以上を NC 相、150 K 以下を C 相と呼ぶ。それらの相転移への薄膜化効果を調べることで、低温側での相転移温度が薄膜化とともに低下してゆき、40 ナノメートル以下で相転移が消失することを発見した。さらにこの冷却速度依存性を詳しく調べ、相転移のキネティクスが、膜厚 40 ナノメートル以下で極端に遅くなり相転移が消失し、最低温まで NC 相がクエンチされることを発見

した。すなわち、1次相転移のキネティクスが薄膜化によって極端に遅くなることを示した。

第6章では、5章で説明された1T-TaS<sub>2</sub>の1次相転移の特徴を利用し、電子状態を電流注入によって制御することができることを報告している。まずNC相がクエンチされている低温で電流注入すると、温度効果によって熱平衡状態であるC相にメモリスティックなスイッチングを起こす。一方、150 K以上の高温で電流注入すると、これまで知られていない低抵抗状態（NC\*と名付けられている）にスイッチすることが明らかにされた。この低抵抗状態ではホール係数が大きく温度変化するとともに、線形な磁気抵抗が見られており、半金属的な状態が実現していると推測される。本章の結果は、バルク結晶では決してみられることのなかった電子状態の実現であり、2次元物質の全く新たな側面を明らかにしている。

第7章では、室温付近で1次相転移を示すIrTe<sub>2</sub>の薄膜化効果を議論している。IrTe<sub>2</sub>のバルク結晶は約270 Kで電荷秩序を伴う1次相転移を起こすことが知られているが、低温相は一様な相ではなく、電荷秩序の異なる相がいくつか共存しているものと考えられている。本章では、薄膜化および試料の微小化によって以下の事実を明らかにした。まず、薄膜化によって、相転移は非常にヒステリシスが大きくなり、抵抗の跳びも一回ではなく多数の小さな跳びを伴うものになる。さらにバルク結晶では超伝導がみられることはないが、薄膜化された単結晶では必ず超伝導を示すことも明らかになった。これは前章と同様、薄膜化によって1次相転移のキネティクスが遅くなるとともに、バルク結晶中にマイナー相として存在していた超伝導を担う電荷秩序相が、試料の微細化によって高い確率で観測にかかるようになったためであると考えられる。

第8章では、本研究によって得られた成果について総括を行い、展望について述べている。

以上をまとめると、本研究では、金属的電子状態を有する遷移金属ダイカルコゲナイドの2次元結晶の電子相転移に関し、相転移の薄膜化効果を調べ、以下の成果を得た。まず2次元結晶におけるバンド構造の薄膜化効果が、単層など極薄膜のみで顕在化するのに対し、相転移は長距離相関を伴う現象のため、その薄膜化効果は比較的厚いスケールで顕在化し、特に1次相転移においてはキネティクスのスローダウンとして観測されることが明らかになった。そしてこの性質を用いて、バルク結晶では実現できない、多様な準安定電子相、結晶相を取り出すことができるということを発見した。以上の知見は、相転移を示す物質の2次元化による新物質相の開拓についての基礎を与えるとともに、2次元物質が新たな物性・機能開拓の舞台として非常に有力であることを示した。今回得られた成果は、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。