

# 博士論文（要約）

Electronic phase control in two-dimensional materials

（2次元物質における電子相制御）

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」あるいは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  $2\text{H}\alpha\text{-NbSe}_2$  と、二次、一次の電荷密度波 (CDW) 相転移を示す  $2\text{H}\alpha\text{-TaS}_2$  および  $1\text{T-TaS}_2$ 、そして電荷秩序相への一次相転移を示す  $\text{IrTe}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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氣的な制御を行った。またマイクロビームX線を用いてデバイス構造の2次元物質の構造解明も行った。

## 結果と考察

### 1. 超伝導 2次元物質の電子相制御

$2\text{H}\alpha\text{-NbSe}_2$  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 次元物質の物質相、電子相探索

CDW 相転移を示す 2Ha-TaS2 バルク単結晶から超薄膜を作製し、2Ha 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 2Ha 型のバルク結晶を剥離して超薄膜を作製、デバイス化し、さらにマイクロビーム 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。そして母結晶と同じ 2Ha 型に加え、6R 型、さらにバルク物質研究では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、2Ha 型のそれの 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、層状物質を超薄膜つまり 2 次元物質にすることで、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 相が抑制あるいは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。TaS2 バルク単結晶において広く知られた多形は、正八面体のみから構成される 1T 型、三角プリズムのみから構成される 2Ha 型、そしてそれらが混合した 4Hb 型と 6R 型である。正八面体を含む 1T、4Hb および 6R 型は一次の CDW 相転移を示すが、2H' 型は二次の CDW 転移を示す。よって 2H' 型は三角プリズムのみから構成されていると考えられ、TaS2 バルク結晶において明確な存在が確認されていない 2Hb 型あるいは 3R 型である可能性が高いと結論付けた。

## 3. 一次相転移を示す 2 次元結晶における準安定電子相探索と制御

### 3.1. 1T-TaS2 の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。冷却速度を制御することで、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-TaS<sub>2</sub> 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、熱的には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。

C あるいは 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。

### 3.3 IrTe<sub>2</sub> の一次相転移への薄膜化効果

一次相転移を示す 2 次元物質の一つとして、IrTe<sub>2</sub> にも注目した。IrTe<sub>2</sub> のバルク結晶は 270 K 付近で電荷秩序相への一次相転移を示す。ただし電荷秩序相には様々な種類があり、バルク結晶においてはその混合が低温で共存していると考えられている。

まず薄膜化によって一次相転移のヒステリシスが拡大し、さらに薄膜は必ず低温で超伝導になることがわかった。ヒステリシスの拡大は、1T-TaS<sub>2</sub> と同様、薄膜化によって一次相転移のキネティクスが遅くなったことを表している。そのキネティクスの遅延ゆえに、超伝導を担う準安定な電荷秩序相が実現しやすくなったと考えられる。

## 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、電子相が無数に潜在していて、それらは薄膜化、デバイス化によってはじめて誘起、制御できるということを、実験的に提示し、明らかにした。