

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13511

研究課題名(和文)2次元物質における準安定量子相の開拓

研究課題名(英文)Exploration of Metastable Quantum Phases in Two-Dimensional Materials

研究代表者

吉田 将郎 (Yoshida, Masaro)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：60802957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンをはじめとする2次元物質とは、層状物質を劈開して得られる、厚みナノメートルオーダーの超薄膜である。それは、元となるバルク結晶とは、全く異なる電子相を有する。さらに2次元物質をデバイス化すると、その電子相の新たな性質、機能が明らかになる。まさに2次元物質デバイスには、新奇な物性、機能が無数に潜在している。本研究において注目したのは、薄膜デバイス化によって初めて実現、発見された、熱力学的準安定な電子相である。2次元物質デバイスに関する電子顕微鏡観察や、雑音測定を通して、その準安定電子相の微視的構造が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、2次元物質あるいは層状物質においては、2次元的に広がる原子あるいは電子の構造だけが注目されてきたと見てよい。しかし、本研究成果は、その原子・電子の2次元シートの積層構造が、系の安定性や物性に極めて大きな影響を与えていることを強く示唆している。原子・電子シートの準安定積層構造の探索が、2次元物質における新物性、新機能の発見に直結するという、今後の研究指針を、本研究成果は明示している。

研究成果の概要(英文)：Two-dimensional (2D) material, such as graphene, is a nanometer-thick ultrathin film, which is obtained by mechanically exfoliating a layered material. The 2D material has the electronic phase that is distinguished from that of its bulk counterpart. Moreover, the 2D material usually exhibits its exotic electronic properties and functionalities if they are embedded into microdevices. Thus, we have many opportunities in the 2D material device. In this project, we focused on the thermodynamically metastable electronic phases that form only in ultrathin films embedded into microdevices. The microscopic structures of the metastable phases were revealed by means of transmission electron microscopy and noise spectroscopy on the 2D material-based microdevices.

研究分野：凝縮系物理

キーワード：2次元物質 電荷密度波 その場測定 電子回折 雑音測定 準安定相

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2004年に発見されたグラフェンをはじめとする2次元物質 [1] のマイクロデバイスは、バルク結晶に無い特異な物性を探索する格好の系である。これまで超薄膜化による電子構造の変化を利用して、半導体物性が研究されてきた。しかし金属2次元物質は、多彩な電子相転移の舞台にも関わらず、全く研究対象にならなかった。相転移という多体効果は、予言が難しいからである。特に時間が関係する一次相転移への薄膜化効果は、電子構造に基づく予測の範疇を超えている。

そして2014年、ようやく2次元物質研究に一次相転移が登場した[2]。すると膜厚が減少すると一次相転移のキネティクスが遅くなるという意外な薄膜化効果、そして熱力学的準安定相が実現しやすくなることが分かってきた[2,3]。しかしその新奇準安定相の詳細は、全く未知である。

2. 研究の目的

前述の通り、2次元物質において、超薄膜化によって一次相転移のキネティクスが遅くなること、準安定相が実現しやすくなることが分かってきた。本研究の第一の目的は、2次元物質デバイスを舞台に、新奇準安定相を誘起、解明することである。

また、従来の2次元物質デバイス測定は、基本的に直流電気抵抗測定あるいは光測定に限定されていた。半導体の評価にはそれで十分であるし、また微小なデバイスに他の測定プローブを導入するのは難しいからである。しかし、未知の電子相の素性を明らかにするには、全く不十分である。回折、分光実験など別の視点からのアプローチが必須である。よって2次元物質デバイスにおける新たな実験手法を確立することが、本研究第二の目的である。

3. 研究の方法

具体的には、一次相転移を示す層状物質、1T型硫化タンタル(1T-TaS₂)の超薄膜デバイスに関して、二つの研究を行った。1T-TaS₂は、複数の電荷密度波(CDW)相を有することで名高い。そのバルク結晶を室温から冷却すると、近整合相(NC-CDW)から整合相(C-CDW)へ一次相転移する。同時に金属絶縁体転移も起きる。転移温度は約180Kである。

(1) 2次元物質デバイスにおける、その場電子顕微鏡観察

1T-TaS₂超薄膜デバイスにおいては、相転移キネティクスが遅くなり、NC-to-C一次相転移は回避され、NC-CDW相が低温まで過冷却される[2,3]。なお、極めて急速に冷却しない限り、バルク結晶において過冷却相を誘起することは出来ない。

この従来未踏だった過冷却相の超構造を明らかにするために、その場電子回折測定が可能なマイクロデバイスを作製した。まず1T-TaS₂単結晶を劈開し、大きさ数ミクロン、膜厚20nm程度の薄片を得て、それを膜厚50nmの観察用窓を設けた窒化シリコンメンブレン上に配置、その後電子線リソグラフィにより、薄片上に電気抵抗測定用の微細電極を作製したものである。そして電気抵抗測定に加えて、各温度(20K以上)で電子回折像を観察した。

(2) 電流誘起相転移における、抵抗雑音測定

1T-TaS₂超薄膜デバイスにおいて、面内に10kV/cmオーダーの電場を印加すると、過冷却NC-CDW相よりも伝導度の高い、金属的な準安定相が誘起される[3,4]。この強電場をバルク結晶に印加するのは容易ではない。剥離2次元物質の微小体積、および欠陥の少なさ故に、初めて印加が可能になった。しかも誘起された準安定相は、電場を遮断しても保持される、不揮発な状態である[3,4]。この特殊な電流誘起相転移の機構と、誘起された準安定相の詳細を解明するために、電流注入時の抵抗の雑音を測定した。

4. 研究成果

(1) 過冷却近整合CDWの3次元超構造を解明

図1に、作製したその場測定用デバイスの、(a) 模式図、(b) 光学顕微鏡像、(c) 原子間力顕微鏡像を示す。当該試料から、低温においてCDW由来の超格子ピークの観測に成功した。格子ベクトルと、CDWベクトルのなす角から、NC-CDW相が低温においても維持されていることが分かった。つまり、過冷却NC-CDW相の直接観測に、初めて成功した。

さらに過冷却NC-CDWが、3次元方向に長距離秩序を有していることも、今回明らかになった。ここで過冷却NC-CDWを、同じく準安定な光誘起NC-CDW [5]と比較したい。C-CDW相にある1T-TaS₂に光照射をすると、NC-CDWがマイクロ秒未満の極めて短時間、実現することが知られている [5]。一方、今回その構造が明

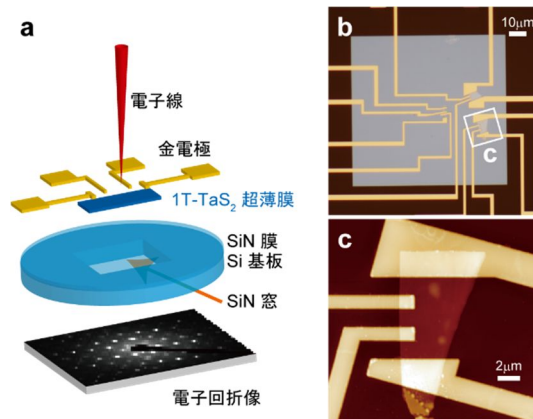


図1. その場測定用2次元物質デバイス

らかになった過冷却 NC-CDW は、20 K において一日以上保持されるほど長寿命である。注目したいのは 3 次元構造である。光誘起 NC は長距離秩序を持たず、2 次元 NC-CDW シートがランダムに積層されたものである [5]。他方、過冷却 NC-CDW においては、1 次の超格子ピークが観測されなかったことから、層間方向にも長距離秩序が発達していることが明らかになった。室温における NC-CDW からの類推から、3 層周期で NC-CDW シートが積層されていると考えられる。以上の比較は、3 次元方向の秩序が、一見 2 次元的と思われる CDW のエネルギー安定性に、大きな影響を与えていることを示している。

(2) 近整合 CDW のスライディングによる不揮発性電流誘起相転移の発見

図 2 に、225 K において得られた、抵抗と雑音強度の電流依存性を示す。電流を増加させ、閾値である 0.4 mA 付近で抵抗が変化し、金属的な準安定電子相へ移行するときに、雑音強度が 4 桁増加、つまり広帯域雑音が観測された。

広帯域雑音の出現は、CDW のスライディングを示唆する。始状態は NC-CDW 相であり、CDW は格子に強くピン止めされている。閾値以上の電流を注入すると、CDW が格子からデピニングされ、準安定な金属的 CDW 構造が誘起され、その新しい 3 次元構造を有した CDW が並進運動していると考えられる。なお、不純物ではなく格子から CDW がデピニングされるのは、10 kV/cm オーダーの極めて強い電場が印加されているからに他ならない。

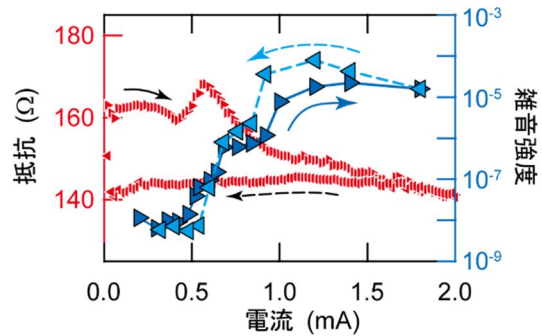


図 2. 抵抗と雑音強度の電流依存性

(3) 2 次元物質における高次構造

以上 (1), (2) の結果・考察においては、2 次元 CDW シートの積層構造、つまり高次構造が重要だった。2 次元物質を舞台に、エネルギー的に準安定な積層構造を作り出すことで、従来バルク結晶において実現困難だった、あるいは見過ごされていた新奇な電子相を生み出せることが、ここに強く示唆される。

もっとも、層状物質において積層構造が重要であることは、1970 年代にはよく知られていた。遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) のポリタイプが様々合成され、例えば CDW の性質が変調されている [6]。最近になっても、新しい準安定なポリタイプが TMDC において見出されている [7]。しかし転写技術が発明された現在、あらゆる準安定積層構造、ファンデルワールスヘテロ構造が作製可能である [8]。前世紀とは全く状況が異なっている。本研究成果は、2 次元物質における準安定高次構造の開拓が、新奇電子相探索の指針であることを、強く主張している。

< 引用文献 >

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [2] M. Yoshida *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 7302 (2014).
- [3] M. Yoshida *et al.*, *Sci. Adv.* **1**, e1500606 (2015).
- [4] M. Yoshida *et al.*, *PRB* **95**, 121405 (2017).
- [5] T.-R. T. Han *et al.*, *Sci. Adv.* **1**, e1400173 (2014).
- [6] J. A. Wilson *et al.*, *Adv. Phys.* **24**, 117 (1975).
- [7] M. Yoshida *et al.*, *Nano Lett.* **17**, 5567 (2017).
- [8] A. K. Geim *et al.* *Nature* **499**, 419 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Yoshida Masaro, Sato Takuro, Kagawa Fumitaka, Iwasa Yoshihiro | 4. 巻 100 |
| 2. 論文標題 Charge density wave dynamics in nonvolatile current-induced phase transition in 1T-TaS ₂ | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 155125 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.155125 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Murayama H., Sato Y., Taniguchi T., Kurihara R., Xing X. Z., Huang W., Kasahara S., Kasahara Y., Kimchi I., Yoshida M., Iwasa Y., Mizukami Y., Shibauchi T., Konczykowski M., Matsuda Y. | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Effect of quenched disorder on the quantum spin liquid state of the triangular-lattice antiferromagnet 1T-TaS ₂ | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Research | 6. 最初と最後の頁 13099 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.2.013099 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Butler C. J., Yoshida M., Hanaguri T., Iwasa Y. | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Mottness versus unit-cell doubling as the driver of the insulating state in 1T-TaS ₂ | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nature Communications | 6. 最初と最後の頁 2477 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-16132-9 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoshida Masaro, Kudo Kazutaka, Nohara Minoru, Iwasa Yoshihiro | 4. 巻 18 |
| 2. 論文標題 Metastable Superconductivity in Two-Dimensional IrTe ₂ Crystals | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Nano Letters | 6. 最初と最後の頁 3113 ~ 3117 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.8b00673 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masaro Yoshida |
| 2. 発表標題 Structure and dynamics of the metastable states in 2D 1T-TaS ₂ |
| 3. 学会等名 The 3rd International Workshop on 2D Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masaro Yoshida |
| 2. 発表標題 Nonvolatile Current-Induced Phase Transition in 1T-TaS ₂ |
| 3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (SCES'19) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masaro Yoshida |
| 2. 発表標題 Metastable Phases in 2D Layered Material |
| 3. 学会等名 Recent Progress in Graphene & 2D Materials Research (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉田将郎, 佐藤拓朗, 賀川史敬, 岩佐義宏 |
| 2. 発表標題 1T-TaS ₂ 二次元結晶デバイスにおける電圧ノイズ測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masaro Yoshida |
| 2. 発表標題 2D material devices as lab-on-a-chip to explore novel states of matter |
| 3. 学会等名 4th International Conference on Two-Dimensional Materials and Technologies (ICON-2DMAT 2018) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masaro Yoshida, Kazutaka Kudo, Minoru Nohara, Yoshihiro Iwasa |
| 2. 発表標題 Thinning-induced Metastable Superconductivity in Correlated 2D Material: 1T-IrTe2 |
| 3. 学会等名 APS March Meeting 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masaro Yoshida |
| 2. 発表標題 Explore metastable hidden states in 2D material device: CIPT in 2D 1T-TaS2 |
| 3. 学会等名 First International Workshop on 2D Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

| | | | |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|