

研究終了報告書

「MBE・原子置換・パターニングを融合した新原子層材料の創製」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:菅原 克明

1. 研究のねらい

本さがけ研究では、構成原子および結晶構造の多様性によって様々な量子物性を示す遷移金属カルコゲナイド(TMCs)材料を基盤として、MBE 法と原子置換法の融合によるヤヌス TMCs などの新規原子層材料開発を行う。また、従来のリソグラフィ法とは異なる、真空内で材料表面の微細加工が可能な真空ガルバノスキャナレーザ装置を建設し、TMCs 材料の直接加工によって 1・0 次元 TMCs 原子層材料開発を行い、原子・構造・空間の 3 つを制御して実現する新機能電子物性を持つ革新的な原子層 TMCs 材料開発を行う。さらに、材料の電子状態(バンド分散、フェルミ面など)を直接決定することができる強直な実験手法である角度分解光電子分光(ARPES)や、電子状態におけるスピン自由度も明らかにすることができるスピン分解角度分解光電子分光(spin-ARPES)装置を用いて電子状態を解明するとともに、第一原理計算による理論計算で得られた材料の電子状態との比較から得られる相違点・類似点を明らかにすることで、原子層 TMCs 薄膜における新奇量子物性の発現機構の解明を行う。以上の研究から得られる知見から、原子層エレクトロニクスに資する新規原子層材料の創成と新たな科学技術イノベーションを引き起こすことを目指す。具体的な研究内容は以下の 4 つである。

1. 新規 2 次元原子層 TMCs
2. TMCs の一部を異原子に置換した 2 次元原子層ヤヌス TMCs
3. 1・0 次元原子層 TMCs・原子層ヤヌス TMCs
4. 層間に原子を挿入した 2 層 TMCs 層間化合物

上記 4 課題を実現するために本研究では、世界で唯一の真空ガルバノスキャナレーザ+原子置換+MBE+ spin-ARPES 複合装置を建設し、新規原子層材料開発を全力で推進することで、これまで実現し得なかった原子層材料を作製し新奇量子現象の創発に繋げるとともに、2 次元原子層材料の基礎学理の確立を目指すことがねらいである。また、ARPES/spin-ARPES のみならず、現在東北大学の敷地内で建設中の NanoTerasu や KEK Photon-factory などの放射光施設で建設中の Micro-ARPES や Nano-ARPES を用いることで、1・0 次元 TMCs 原子層材料の試料端に生成されるエッジ局在状態などの新規電子状態の解明からエッジ物性創発を目指すことがねらいである。

2. 研究成果

(1) 概要

本さがけ研究では、従来の原子層材料の骨格を維持したまま異なる原子を導入する原子置換法や材料の直接加工が可能なパターニング法によって、原子・構造・空間の 3 つを制御した新規 TMCs 原子層を実現し、その電子特性を spin-ARPES および第一原理計算を用いて明らかにすることで、従来の材料では達し得ない特性を発揮する革新的原子層材料を開発する

ものである。

本研究を遂行するためにまず行なったのが、原子置換装置及び真空バルバノスキャナ装置の建設である。原子置換装置は従来のMBE法に研究提案者が見出した原子置換法を融合した装置である。具体的には、真空中でMBEによる原子層材料を作製した後、蒸気圧の高いS原子を蒸着しながらS原子に置換する装置である。本装置を立ち上げることによって、さまざまな原子層材料の作製を可能にした。また、真空ガルバノスキャナ装置は、真空中に配置した原子層材料に1 μm 以下に集光した高出力レーザを照射することによって、材料を加工し1次元リボンやドットを実現する装置である。実験装置の建設・改良を進めることで、試料上0.7 μm のレーザスポットを実現した。現在、真空および大気下で加工が可能であるか実験を進めており、大気下では10 μm の1次元・ドット加工が可能であることを確認した。以上の装置を立ち上げることで、さまざまな新原子層材料の作製を推進した。以下に具体的に作製を行なった原子層TMCs材料とその成果について箇条書きで下記に記す。

- ・原子層 1T-TaSe₂ および 1T-NbSe₂ における強固なモット絶縁相
- ・原子層 VS₂ における高次ネスティングベクトルによる電荷密度波相転移
- ・原子層 1T-NbTe₂ における新規ダビデの星クラスター形成
- ・モアレポテンシャルによる原子層 1T-MoTe₂ の創生
- ・原子置換法を用いた原子層 NbS₂ の作製と電荷密度波相転移の消失
- ・ヤヌス原子層 1T-NbSTe 作製と電子状態解析
- ・K 吸着 TiTe₂ の電荷密度波相転移制御
- ・原子層 Cr₂Se₃ におけるバレー強磁性
- ・原子層 TiS₂ の半導体的電子状態
- ・原子層 1T'-WTe₂ におけるバンドギャップ変調
- ・原子層 WTe₂ における結晶構造自在制御
- ・原子置換法による原子層 CrS₂ の作製と電子状態

以上の研究成果の中から、4つの項目について詳細で述べる。一方、リボン・ドット加工及び原子挿入に関する研究は、現在研究遂行中であり、引き続き、リボン・ドットにおけるエッジ物性及び原子挿入による層間物性探索を進めていく。

(2) 詳細

下記にさきがけ研究で得られた研究成果の一部について以下に記す。

1. 原子層 1T-TaSe₂ および 1T-NbSe₂ における強固なモット絶縁相

本研究では、MBE法により作製した原子層 1T-TaSe₂ および 1T-NbSe₂ において温度変化測定・キャリア変化測定・時間分解測定を行うことで、モット絶縁相がどのような電子物性の変化を示すか、ARPES 測定を基に実験を行った。その結果、上記に示した温度・キャリア・光に対してモット絶縁相が強固に保たれていることを明らかにした。ダビデの星の形成に伴うモット絶縁相を発現するバルク体として有名なバルク 1T-TaS₂ は、温度・キャリア・光に対して非常に敏感に電子系が反応することで、モット絶縁相が瞬く間に壊れることが知られている。それに対して、原子層 1T-TaSe₂ および 1T-NbSe₂ が強固なモット絶縁相を保持する理由は、バルクでは存在する層間の電子ホッピング効果が、原子層では存在しないため、ダビデの星内に電子がトラ

ップされるためと結論した。

2. 原子層 VS_2 における高次ネスティングベクトルによる電荷密度波相転移

原子置換法によって VTe_2 原子層材料の Te を S に置換することで、 VS_2 原子層材料を作製し、その電子状態を ARPES を用いて研究を行った。その結果、第一原理計算で予測したフェルミ面が消失していることを見出した[図 1(a)]。この起源を明らかにするために STM 実験を行った結果、バルクで報告された構造とは異なる $\sqrt{21}R10^\circ \times \sqrt{3}R30^\circ$ 超周期構造を形成していることを見出した[図 1(b)]。理論計算による電子感受率の計算などとの比較から、フェルミ面の消失は $\sqrt{21}R10^\circ \times \sqrt{3}R30^\circ$ の周期性に対応する g_1+g_2 ネスティングベクトルと g_2 を 2 倍の長さに拡張した高次ネスティングベクトルの両方が関与していると結論した。

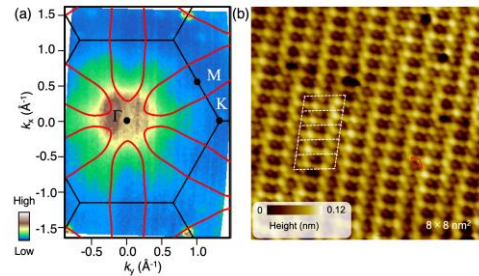


図 1: (a)原子層 VS_2 のフェルミ面の実験結果と理論計算(赤線)との比較と (b)STM の実験結果。

3. 原子層 1T-NbTe_2 における新規ダビデの星クラスター形成

バルク NbTe_2 は 1T 構造を安定構造として持つ物質であり、 3×3 の超周期構造を形成する。一方で、原子層化した場合の結晶構造の安定性及び電子状態は未解明なままである。そこで MBE 法を用いて NbTe_2 を作製し、ARPES 及び第一原理計算を用いてその電子状態の研究を行った。その結果、 1T 構造を単層化した電子状態を観測するとともに、計算結果と良い一致を示したことから、 1T 構造を形成していることを見出した[図 2(a)]。さらに興味深いことは、 NbTe_2 原子層のフェルミ面が消失していることを明らかにした。この起源を明らかにするために STM 実験を行なった結果、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ と呼ばれる周期性をもつ電荷分布像を形成していることを見出した[図 2(b)]。この構造はダビデの星の周りに 3 つの原子がより集まったトリマー構造で囲まれた構造と良い一致を示している。さらに、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ のベクトルでフェルミ面同士がよく繋がることから、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ のネスティングベクトルによって、フェルミ面が消失するとともにダビデの星がトリマー構造とともに配列した新たなダビデの星クラスター構造を形成していると結論した。

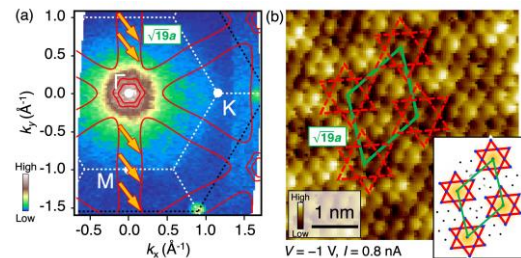


図 2: (a)単層 NbTe_2 のフェルミ面の実験結果と理論計算結果(赤線)との比較. 矢印は $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ ネスティングベクトルに対応. (b)単層 NbTe_2 の STM 実験結果. 挿入図はダビデの星の周りにトリマー構造を配置した模式図.

4. モアレポテンシャルによる原子層 1T-MoTe_2 の創生

バルク MoTe_2 は 2H 構造と Td 構造を形成する一方、原子層における結晶構造に依存した電子状態はバルク MoTe_2 は 2H 構造と Td 構造を形成する一方、原子層における結晶構造に

依存した電子状態は未解明なままである。そこで成長条件を精密に調整することで MoTe_2 を作製し、その電子状態を調べた結果、2H 構造を単層化した 1H 構造と Td 構造を単層化した 1T' 構造それぞれの電子状態の観測に成功した。驚くべきことに、それらが形成する成長温度の中間領域で試料作製を行った結果、上

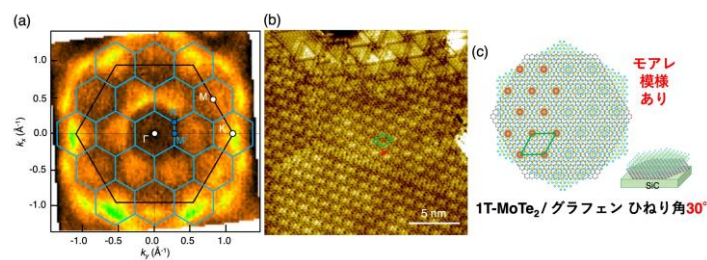


図 3: (a)単層 MoTe_2 のフェルミ面および(b)STM の実験結果。黒線が 1T 構造のブリルアンゾーン、水色線が STM で観測された $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30^\circ$ 構造(緑線)のブリルアンゾーン。(c)グラフェンと原子層 1T-MoTe₂を重ねた模式図。グラフェンと MoTe_2 を 30° 回転で重ねることで $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30^\circ$ 超周期に対応するモアレ模様が出現。

記では説明できない電子状態の観測に成功した[図 3(a)]。この起源を明らかにするために STM 実験を行ったところ、グラフェンに対して 30° 回転して重ねた 1T-MoTe₂ 同士で形成するモアレ模様と同様な超周期構造を観測した[図 3(b)]。さらに、計算結果で得た 1T 構造の電子状態をモアレ周期で折り返すことで、観測された電子状態を定性的に説明できることを見出した。すなわち、バルクでは不安定な 1T 構造をグラフェンとのモアレポテンシャルによって安定化したと結論した。

これらの他にも、ヤヌス原子層 1T-NbSTe、K 吸着、TiTe₂ 原子層、Cr₂Se₃ 原子層、WTe₂ 原子層、CrS₂ 原子層などさまざまな原子層材料の作製を行い、その量子物性を電子状態から解明を行った。

3. 今後の展開

本研究によって原子置換法と MBE 法を組み合わせることでさまざまな原子層材料を効果的に作製することが可能であることを見出した。現在作製を進めているヤヌス原子層 TMCs の一つ 1T-NbSTe もまた同様であり電子状態解析を引き続き進め、空間反転対称性の破れに起因した特異な超伝導形成などを実験的に見出したいと考えている。また、CDW を形成する TiSe₂ や TiTe₂ 原子層を S に一部置換した TiSSe や TiSTe などのヤヌス原子層を作製し CDW とスピン偏極電子状態との関係、TaSe₂ の一部を置換した TaSSe や TaSTe におけるヤヌス原子層におけるダビデの星クラスターとモット絶縁体の関係性について実験的に明らかにしたいと考えている。

4. 自己評価

これまで申請者が培ってきた MBE 技術に、原子置換法およびレーザ加工によるパターニング法を新たに融合することでさまざまな新たな原子層 TMCs を作製し、新規な量子現象を見出す本研究は、これまでに世界的ない研究提案であった。原子置換法によって、終了報告書に記載した内容以外のさまざまな原子層材料の創製に成功し、新たな量子相の実現および起源解明に成功し、いくつかのプレスリリースを行った。今後も本研究提案をもとにした材料開発を強力に進めていく。その中でヤヌス原子層も作製に成功したことを証明する電子状態の観測に成功しており、それを証明する追加実験を慎重に進めている。また、道半ばであるが、レーザ加工によるリボン・ドッ

ト材料の作製にも活路を見出し始めており、引き続きエッジ状態の直接観測を目指している。候補物質に関しては1T'-WTe₂原子層であり、すでに作製に成功している。今後は、本物質をエッジ状態の観測には現在建設中の NanoTerasu における Nano-ARPES 装置を用いて行う予定である。現在、本さがけ研究で建設した装置群を Nano-ARPES 装置に連結・調整することでエッジ状態の空間分解直接観測の実現を見ざしており、今後も第一線で研究を進めていく。さらに、2 層 TMCs 層間化合物に関しては、アルカリ金属蒸着による単層 TMCs の電子状態制御に成功しており、これを 2 層に拡張した研究も並行して現在進めている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 16件

1. Y. Saruta, **K. Sugawara**, H. Oka, T. Kawakami, T. Kato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, T. Fukumura, and T. Sato, “Octahedral MoTe₂ monolayer stabilized by moiré superstructure”, *Advanced Science*, 2304461 (2023).

MBE 法を用いて MoTe₂ 原子層薄膜を作製し ARPES による電子状態を調べた結果、1T' 構造や 1H 構造では説明できない電子状態を観測した。STM 実験の結果、グラフェンと 1T-MoTe₂ 同士を重ねることで形成するモアレ模様と同様な超周期構造を観測した。その超周期構造で折り返した計算結果と ARPES 結果と定性的に良い一致を示したことから、バルクでは不安定な 1T 構造をグラフェンとのモアレポテンシャルによって安定化したと結論した。

2. T. Kawakami, **K. Sugawara**, H. Oka, K. Nakayama, K. Yaegashi, S. Souma, T. Takahashi, T. Fukumura, and T. Sato, “Charge-density wave associated with higher-order Fermi-surface nesting in monolayer VS₂”, *npj 2D Materials and Applications*, 7, 35 (2023).

MBE 法と原子置換法を用いて VS₂ 原子層を作製し、その電子状態を ARPES を用いて調べた結果、フェルミ面が消失する特異な電子状態を形成していることを見出した。STM の実験結果、および第一原理計算による電子感受率などの理論計算から、 $\sqrt{2}1R10^\circ \times \sqrt{3}R30^\circ$ の周期性に対応する g_1+g_2 ネスティングベクトルと g_2 を 2 倍の長さに拡張した高次ネスティングベクトルの両方が関与していると結論した。

3. Y. Nakata, **K. Sugawara**, A. Chainani, H. Oka, C. Bao, S. H. Zhou, P.-Y. Chuang, C.-M. Cheng, T. Kawakami, Y. Saruta, T. Fukumura, S. Y. Zhou, T. Takahashi, and T. Sato, “Robust charge-density wave strengthened by electron correlations in monolayer 1T-TaSe₂ and 1T-NbSe₂”, *Nature Communications*, 12, 5873 (2021).

MBE 法を用いて作製した原子層 1T-TaSe₂ および 1T-NbSe₂ におけるダビデの星クラスターを形成したモット絶縁相の外場(温度・キャリア注入・光による電子の動的過程)に対する安定性を電子状態から調べた結果、外場に対してモット絶縁相が強固に保たれていることを見出した。強固なモット絶縁相を保持する理由は、バルクでは存在する層間の電子ホッピング効果が原子層では存在せず、ダビデの星内に電子がトラップされるためと結論した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・ 主要な学会発表(招待講演:12 件)

K. Sugawara, "High-resolution ARPES studies of atomic-layer transition-metal dichalcogenides", 15th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials 16th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, Gifu University (Gifu, Japan), 2023 年 3 月 9 日、招待講演

- ・ プレスリリース

2021 年 10 月 8 日 熱や光などの刺激に強い原子層モット絶縁体の発見

2023 年 3 月 2 日 マイクロメートルサイズの微小な粉上結晶の電子構造測定に初めて成功

2023 年 5 月 8 日 二次元物質の電荷配列現象に新たな機構「高次ネスティングベクトル」の関与を発見

2023 年 10 月 25 日 原子層を重ねた「モアレ模様」の活用で新構造の原子層結晶を創製