

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遷移金属基カルコゲナイド 超伝導体・半導体に関する研究
Title(English)	Study on Transition Metal-Based Chalcogenide Superconductors and Semiconductors
著者(和文)	半沢幸太
Author(English)	Kota Hanzawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11146号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平松 秀典,細野 秀雄,神谷 利夫,大場 史康,一杉 太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11146号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	半沢 幸太		指導教員 (主)： 平松 秀典 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： 細野 秀雄 Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

遷移金属基カルコゲナイドは、遷移金属の違いによって、機能発現に直接関与する d 電子数が増加することから、蛍光体ホスト等の絶縁体から、半導体、そして超伝導体まで幅広い特性を有する。さらに、その結晶格子に対してヘテロエピタキシャル成長や物理的・化学的圧力による結晶歪みを導入することで劇的に電子構造および機能を変化させることができる。本研究では、遷移金属基カルコゲナイドの結晶歪みによる電子構造変化を利用した電子伝導性物質の機能設計とドーピングによる機能の実験的な実証に取り組んだ。

まず、高い超伝導臨界温度 (T_c) を示す超伝導体の設計では、大気圧下で最高の T_c を有する銅酸化物超伝導体と鉄系超伝導体を比較し、互いの類似点と相違点から、強い電子相関を有する鉄系関連物質の母相に対して高濃度キャリアドーピングを行うことで高 T_c 超伝導転移の発現を狙った。そこで、カルコゲナイド鉄系超伝導体 FeSe が、エピタキシャル薄膜成長による面内伸張歪みの影響で電気抵抗が絶縁体様に振る舞うことに着目した。この起源が電子相関に起因したものかを角度分解光電子分光 (ARPES) により調べたところ、 FeSe 単結晶と同様に半金属的な電子構造を持つものの歪みの影響で有効質量が単結晶に比べ 1.5 倍程度増加していることを突き止めた。これは電子相関の増加に伴うバンド幅の減少に起因していると考えられることから、絶縁体様 FeSe に対して高濃度キャリアドーピングが可能な電気二重層トランジスタを作製した。その結果、バルクより 4 倍ほど高い、 $T_c=35\text{ K}$ の電界誘起超伝導転移を観測することに成功した。ホール効果測定を用いた詳細な調査を行ったところ、最適なドーピング量 ($n_{2D}=1.4\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$) でのみ 35 K の最高 T_c が誘起されることを見出した。この最適ドーピング量を得るためには、成長速度を最適化することにより高い結晶性と表面平坦

性を併せ持つ薄膜の作製が必要不可欠であることを明らかにした。さらに、準安定相である正方晶 FeS のエピタキシャル薄膜成長と電気二重層トランジスタの作製も行った。

また、高性能な発光半導体の設計指針として、まず欠陥生成を抑制するために、高配位数で価電子数が安定化しやすい前周期遷移金属に着目した。さらに、高対称性結晶構造において見られる前周期遷移金属の非結合性 d 軌道で伝導帯下端を形成することで真空準位からより深い、また陰イオンの非結合性 p 軌道で価電子帯上端を形成することでより浅いエネルギー準位が得られるため、電子と正孔の両方がドーピング可能なバンドアライメントが実現できると考えた。それに従い、ペロブスカイト型構造を有する前周期遷移金属基カルコゲナイドに着目したが、最も対称性の高い立方晶相では非効率的な間接遷移型のバンド構造を持つことがわかった。そこで、歪みにより誘起される超周期構造を組むことで起こるバンド構造の折り返しを利用することで、直接遷移型バンド構造とドーピングに適した非結合性軌道が共存した電子構造を設計した。以上の指針に従い、第一原理計算から斜方晶ペロブスカイト型 AEeTMS_3 (AE : アルカリ土類金属、 eTM : Zr , Hf などの前周期遷移金属) を対象物質として選んだ。固相反応で合成した SrHfS_3 多結晶体試料は、III-V 族光半導体で強く望まれている緑色発光に適した 2.3 eV のバンドギャップを有し、さらに La をドナー、 P をアクセプターとして添加することで、 n 型および p 型伝導を実現できた。フォトルミネッセンス測定の結果から、非ドープ SrHfS_3 においてバンド端遷移由来の室温でも目視可能な強い緑色発光が観測されただけでなく、ドーピングされた試料においても同様の発光が観測された。これらの結果により高効率な緑色発光半導体探索の設計指針の有用性を実験的に実証した。さらにパルスレーザー堆積法を用いた SrHfS_3 と BaHfS_3 のエピタキシャル薄膜の作製も行った。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	半沢 幸太		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	平松 秀典	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	細野 秀雄	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Electronic structures of transition metal (*TM*)-based chalcogenides (*Ch*) are dramatically varied by change in electron number at the *d*-orbitals and application of structural distortion introduced by e.g., epitaxial strain, chemical, and external pressure, which leads to various electric functionalities. Thus this study designed electronic conductive functionalities in *TMChs* based on electronic structure tuned by structural distortion and experimentally validated the effectiveness by performing carrier doping.

According to a strategy for high critical temperature (T_c) superconductor based on comparison of Fe-based superconductors and cuprates, Fe-based parent phase with strong electron correlation is considered as a promising candidate to realize high- T_c superconductivity by high-density carrier doping. Although bulk FeSe is a superconductor with $T_c = 8$ K, the epitaxial film with in-plane tensile strain exhibited insulator-like electric behavior. Since it was unveiled from angle-resolved photoemission spectroscopy that electron correlation of the epitaxial FeSe was enhanced compared with that of the single crystal, its electric-double layer transistor (EDLT) was fabricated to accumulate high-density electron into the epitaxial FeSe. By application of electric field, high- T_c superconducting transition was observed at $T_c = 35$ K, which is ca. four times higher than that of the bulk. Hall effect measurements clarified that the high T_c originates from optimally induced electron density, which was realized by employing a high quality FeSe channel layer. Moreover epitaxial films of metastable tetragonal FeS and its EDLT were fabricated.

A novel chemical design concept was established for light-emitting semiconductors. The concept was based on three strategies extracted from consideration on chemical bonding in solids; that is, to choose an early transition metal (*eTM*) as a metal-constituent to suppress formation of defects trapping doped carriers and quenching emission, to introduce non-bonding deep *d*-orbitals and shallow *p*-orbitals that are advantageous for *n*- and *p*-type dopings respectively, and to use band structure folding stimulated by construction of superstructure derived from chemical pressure to obtain a direct band gap for efficient luminescence. From screening utilizing first-principles calculation, a perovskite-type sulfide $AEeTMS_3$ (*AE*: Alkali earth metal) was chosen as candidate materials. It was experimentally demonstrated that polycrystalline $SrHfS_3$ exhibited an intense green light emission even at room temperature and both *n*- and *p*-type conductions with wide range controllabilities by La- and P-dopings, respectively. Furthermore epitaxial thin films of $SrHfS_3$ and $BaHfS_3$ were successfully fabricated by pulsed laser deposition.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).