

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	HOU XUEYAO
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">First Principal Calculation and Angle-resolved Photoemission Spectroscopy Study of Ultrathin Cr₂O₃ and CrTe₂ Films (第一原理計算と角度分解光電子分光による Cr₂O₃ 超薄膜および CrTe₂ 薄膜の研究)</p>			
論文審査担当者			
主 査	准教授	澤田 正博 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	森吉 千佳子	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	島田 賢也 (放射光科学研究センター)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、クロム酸化物 Cr₂O₃ およびクロムカルコゲナイド CrTe₂ の超薄膜について、グラフェンとの界面形成にともなう界面電子状態を詳細に検討したものである。本論文は、六章構成である。第一章では、Cr₂O₃ の諸物性やグラフェンの電子構造等、既知の知見について概観した上で、超薄膜 Cr₂O₃ とグラフェンの界面構造とバンド構造を明らかにする必要性を論じている。また、CrTe₂ 超薄膜の磁気秩序に関する論争があることに触れ、界面形成の様態とバンド構造の関係を明らかにする必要性を論じている。第二章では、研究手法とその原理がまとめられ、第三章と第四章のそれぞれで、Ni 基板上に形成した Cr₂O₃/Graphene 超薄膜のバンド構造について、電子状態計算と角度分解光電子分光による分析と考察を報告している。第五章では、CrTe₂ 超薄膜について、原子層数に依存した電子状態計算を示すとともに Graphene との接合の効果を論じており、第六章で、全体の結論をとりまとめている。</p> <p>本論文が着目したクロム化合物の界面形成に対応して生じる界面電子状態は、今後重要になるスピントロニクス材料の開発において、微視的な観点からの基礎的で重要な知見となり得る。Cr₂O₃ は電気磁気効果を示す反強磁性体として古くからよく知られている物質だが、界面強磁性を活用した反強磁性体磁気メモリーの実現可能性が指摘され近年再び注目を集めている。また、グラフェンはスピントランジスタの理想的なチャネル材料として期待されている。両者のヘテロ界面がエピタキシャルに形成されれば、反強磁性メモリ素子とスピントランジスタを結合した新しいデバイス材料開発への可能性を拓くことになるが、その界面構造や界面電子状態の詳しい検討は十分にされていない。一方、CrTe₂ は二次元的な層状物質の強磁性体であるが、Bi₂Te₃ との接合界面の形成により大きなトポロジカルホール効果が観測されることが明らかにされている。トポロジカル界面を活用したスピントロニクス材料の開発の観点から、数原子層からなる超薄膜 CrTe₂ の作製が試みられているところであるが、その磁気秩序や磁気構造についてはコンセンサスは得られておらず、膜厚や界面環境の違いによる電子状態や磁気状態への影響を系統的に調査する必要に迫られている。本論文は、これらの背景にこたえるために、主たる研究手法として電子状</p>			

態計算と角度分解光電子分光を採用して、これらの界面電子状態の詳細な分析および考察を報告している。

本論文では、超薄膜 Cr_2O_3 とグラフェンのプロトタイプ界面として Ni 基板上に形成される $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Graphene}/\text{Ni}(111)$ のエピタキシャル膜を取り上げている。内容は、前半の界面モデルの検討および第一原理計算による電子状態計算による分析と、後半の角度分解光電子分光による界面電子状態の検証に分けられている。前半の検討では、先行研究を精査した上で、グラフェンの炭素原子直上に Cr_2O_3 界面層の Cr 原子が配列する整合界面形成モデルを採用している。このモデルでは、 Cr_2O_3 の終端界面が酸素層またはクロム層になり得るが、磁性サイトのスピン配列も考慮して電子状態計算による構造最適化を試みると、どちらの場合も界面形成が安定化されることが確認され、両方の終端界面が共存し得ることが明らかにされた。酸素終端の場合は、クロム終端の場合に比べてグラフェン層を挟む Ni 層と Cr_2O_3 層が互いに接近して比較的結合性の高い化学吸着的な界面が形成されることが示され、この場合にのみ Cr_2O_3 のバンドギャップ内に半金属的な界面電子状態が発現して Cr の 3d 軌道とグラフェンの伝導性バンドが混成することが明らかにされた。後半の角度分解光電子分光実験では、Cr の 3p-3d 共鳴条件を利用した光電子スペクトルの励起エネルギー依存性分析から、Cr の 3d 軌道由来の価電子構造を抽出することに成功しており、計算によって見出した界面電子状態が実在することを検証している。また、エネルギーシフトした二本のグラフェン π バンドが観測されることを指摘して、これらが二種類の終端界面の共存に由来するものと結論している。

本論文が着目するもう一つの研究対象である超薄膜 CrTe_2 については、第一原理計算の手法を用いて、基板層を考慮しないフリースタンディングの CrTe_2 の積層モデルと、グラフェンとの接合界面を想定したモデルに対して積層数に依存した電子状態を計算している。フリースタンディングの場合は、単層または二層の CrTe_2 膜において、ダングリングバンドに起因すると考えられるバンド幅の縮小や、スピン偏極度が結合エネルギーに対して敏感に振動する特徴的な構造が生じるが、積層数が増加するとこれらの構造が消失してバルク結晶の電子状態に収斂していくことが示された。一方、グラフェンとの接合界面形成を考慮すると、単層または二層膜においてもこれらの構造は抑制されバルク結晶の電子状態に近いものになることが明らかにされている。

本論文は、グラフェン上に Cr_2O_3 および CrTe_2 とのヘテロ界面が形成される場合について、界面電子状態のバンド分散とその原子軌道の帰属を含めた詳細情報を新しい知見として提供するものである。特に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Graphene}/\text{Ni}(111)$ に発現する界面電子状態の発見は、デバイス応用の視点から大きな意義をもつ。発見された電子状態が Cr_2O_3 の界面強磁性に由来したスピン情報を保持してグラフェンの伝導性バンドと混成することに留意すれば、反強磁性メモリ素子としての Cr_2O_3 層からスピントランジスタのチャネルへの直接的なスピン情報伝達の可能性が出てくるからである。本論文の研究は、著者本人の着想に基づいて自律的に実施されたものであり、著者が研究の前提となる専門的知識や研究に要する専門的技術に精通していることも、本論文から明らかである。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

“Observation of mid-gap states emerging in the O-terminated interface of Cr₂O₃/graphene: A combined study of ab initio prediction and photoemission analysis”

Xueyao Hou, Mansuer Wumiti, Shiv Kumar, Kenya Shimada, Masahiro Sawada
Applied Surface Science 594 (2022) 153416