

氏 名（本 籍）	ふじ さわ ゆい た 藤 澤 唯 太（兵庫県）
学 位 の 種 類	博士（理学）
学 位 記 番 号	甲第 1149 号
学位授与の日付	2018 年 3 月 19 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	Study on Effect of Elemental Substitution on Surface and Electronic States in Transition Metal Dichalcogenides (遷移金属ダイカルコゲナイドの表面および 電子状態への元素置換効果の研究)

論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 坂田 英明
	教授 満田 節生 教授 目黒多加志
	教授 宮川 宜明 准教授 西尾太一郎

論文内容の要旨

一般的に何等かの秩序相を有する物質に元素置換を施すことによって全く異なる物性が発現することがある。例えば、銅酸化物超伝導体は元素置換しない時は反強磁性 Mott 絶縁相を有する。この Mott 絶縁相に、元素置換によってキャリアを導入すると、反強磁性秩序が抑制され、高温超伝導相が現れる。一般的にこのような相の境界は量子臨界点と呼ばれ、新たな物性の宝庫と言える。量子臨界点の近く、すなわちももとの秩序相の融解過程では、新奇な空間パターンが発現することがある。例えば、銅酸化物超伝導体の場合、量子臨界点付近において、結晶の対称性を破る特徴的な電子状態の空間パターンが現れることが知られており、超伝導との関連を巡って現在も盛んに研究が行われている。他の物質群の場合にも、元素置換によって量子臨界点近傍で新奇な空間パターンの発現が推測されるが、そのような研究は多くはない。本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる物質群について元素置換による秩序相の融解を調べた。

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、層状の結晶構造を有する物質群で、その低次元性より電荷密度波(CDW)などの秩序相を有することが知られている。近年、遷移金属の一部を別の元素と置換することによって、CDWのような超周期構造(SM)が

抑制され、超伝導を示す例がいくつか報告されている。したがって、このような系においても量子臨界点近傍、すなわちもともとのSM秩序相が融解するときに新奇な空間パターンの発現が期待できる。本論文では、置換元素がどのようにSMを破壊し超伝導を発現するに至るか、またその過程でどのような空間パターンが発現するかを微視的に明らかにするために、2種類のTMDC ($1T'$ -IrTe₂と $1T'$ -TaS₂)について走査トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)測定を行い表面構造と電子状態の測定を行った。

本論文で着目するTMDCの一つである $1T'$ -IrTe₂は、280 Kにおいて、Irイオン同士のダイマー化によるストライプ状のSMの形成を伴って構造相転移を起こす。Irサイトの一部をPtに置換することによって、この構造相転移が抑制され、同時に超伝導を示すことが明らかにされている。そこで、この物質については、Pt置換に伴い、ダイマー化を起源にもつSMがどのように破壊されていくかを明らかにした。

本論文で着目するもう一つのTMDCである $1T'$ -TaS₂は、180 K以下で格子周期に整合なCDWが出現するのに伴って金属からMott絶縁相へ相転移するという、他のTMDCにはない特徴を有する。この物質のTaサイトにFeを少量置換することによって、Mott状態が抑制され、低温まで金属状態を維持し、およそ3Kで超伝導が発現することが報告されている。そこで、本物質に対して、Mott状態がFe置換によって、どのように融解し金属状態に移り変わるかを明らかにした。

本論文は、以下のように全五章から成る。

第一章では、本論文に関わる基本事項について説明する。まずTMDCの結晶構造とその一般的な電子状態について述べた後、SMの形成の起源について述べる。また、元素置換によって超伝導が発現する系について概略し、本研究の目的を述べる。

第二章では、STM/STS測定の基本原理について述べる。また、装置全体の概要や、データの解析手法についても述べる。

第三章では、 $1T'$ -IrTe₂における表面と電子状態へのPt置換効果について述べる。

まず、導入として、IrTe₂におけるSMの起源であるダイマー化に伴う電子状態の変化と、Ptを系統的に置換した時の結晶構造と電子状態の変化の詳細を述べる。その後、STM/STS測定に用いる単結晶の作成方法について述べる。また、Pt量を制御することによって作成した、(i) 構造相転移を示す試料、(ii) 構造相転移が抑制され超伝導を示す試料、(iii) さらにPt置換によって超伝導も抑制された試料の評価方法についても述べる。

次に、STMを用いたPt置換による表面構造の変化について述べる。構造相転移を起こす試料については、Ptを置換しているにもかかわらず、Ptを置換していない試料と同じ周期のSMが観察された。超伝導を示す試料においては、SMは抑制されており、

空間的に不規則な”パッチ”が敷き詰められた構造(以下、パッチワーク構造)を有していることを見出した。超伝導が抑制された試料においては、これらの超構造は観察されなかった。これらの結果から、Ptの置換によるSMの抑制の過程を実空間で明らかにした。また、STM像からPtが置換されているサイトを特定できることも明らかにした。

次にSTS測定により明らかにしたPt置換に伴う電子状態の変化について述べる。まずストライプ状のSMを有するIrTe₂の電子状態の空間変調を示す。特に、SMの山と谷のトンネルスペクトルのフェルミ準位に対する非対称性に違いを見出した。この結果と理論研究の結果との類似点、相違点を議論した。またSTM観察から特定されたPtサイト周辺の電子状態の変化を見出し、これらの局所的な電子状態の違いが結晶構造の局所的な歪みに由来していることを明らかにした。最後にパッチワーク構造の電子状態を示す。表面構造が大きく変化しているにも関わらず、フェルミエネルギー付近の状態密度はSMを有するIrTe₂と大きく変わらないことが分かった。この結果は、パッチワーク構造もSMと同様の局所的な構造の歪みに強く影響されていることを示唆しており、その歪みの起源として、置換されたPtと、3方向の短いダイマー列の形成が挙げられる。

第四章では、1T-TaS₂における表面と電子構造のFe置換効果について述べる。

まず、導入として、TaS₂が有する複数のCDW相について概説する。基底状態として現れるMott絶縁相の性質もここで述べる。また、近年、パルスレーザーの照射や、STM探針からパルス電圧を印加することによってMott状態が融解し、金属状態になることが実験的に明らかにされており、この金属状態の発現に伴って、CDWが分域構造を形成することが見出されていることを紹介する。続いてFe置換に伴う、電気抵抗の振る舞いの変化、ARPESで観測されている電子構造の変化について述べる。その後、STM/STS測定のための単結晶試料の合成方法とその評価方法を述べる。特に、(i) Feを置換していない試料、(ii) Fe置換によりMott状態は抑制されているが超伝導を示さない試料、(iii) 超伝導を示す試料、(iv) さらにFe置換により超伝導転移も抑制されている試料の4つの試料の準備について述べる。

次にSTMから見たFe置換による表面構造の変化について述べる。Feを置換していない試料においては、CDWが周期的かつ均一であり、“ダビデの星”と呼ばれるクラスターが一樣に配列している。Mott状態が抑制された試料では、特徴的な分域壁が出現し、一樣なダビデの星の配列が分域構造に変化することを見出した。この構造は、パルス電圧を印加した時に見られている分域構造に近いものであることを指摘した。超伝導を示す試料では、分域構造の存在とともに、ダビデの星ごとにコントラストが異なる不均一な状態が分域内に存在していることを見出した。さらなるFe置換で超伝導

が抑制された試料においては、ダビデの星が見られるものの、それらが不規則に配列していることがわかった。

次にSTS測定によるFe置換に伴う電子状態の変化について述べる。Feが置換されていないMott状態となっているTaS₂においては、Mott状態の特徴である下部ハバードバンドと上部ハバードバンドの形成に由来した状態密度のピーク構造がトンネルスペクトルにおいて観察された。これらのピークは空間的に変化しダビデの星の中心で増大する。これは、両ハバードバンドを構成する電子がダビデの星の中心に局在していることに由来する。Fe置換によりMott状態が抑制された分域構造を示す試料においては、分域内と分域壁で電子状態が大きく異なっていることを見出した。分域内では、フェルミエネルギーに状態密度があるものの、占有、非占有状態にピーク構造を有することが分かった。これらのピークはダビデの星の各頂点で増強されることから分域内はMott的な性質を有していることを示唆している。一方、分域壁においては下部ハバードバンドに由来する状態密度のピーク構造が消失しており、分域内とは大きく異なる電子状態を有することがわかった。超伝導を示す試料におけるSTS測定では、明瞭な分域構造は存在しないものの、分域構造が観察された試料の分域内と分域壁に対応した2種類のトンネルスペクトルが観察された。これら4種類のFe置換量の異なる試料の空間平均したトンネルスペクトルを調べてみると、Fe置換量の増加につれて分域壁に対応するトンネルスペクトルを有するダビデの星の数が増加していることが分かった。この結果は、分域壁の増加が超伝導の発現と密接に関連している可能性を示唆しているものである。

第五章では、本論文の結果についてまとめる。

以上のように、本研究では、二つのTMDCにおける元素置換効果を局所的な表面構造と電子状態の観点から明らかにした。両者において、元素置換によりもともとの秩序構造が融解する際に特異な分域構造の発現を見出し、その電子状態を測定し、TMDCにおける超伝導の発現に対する分域構造の役割に対する新たな知見を得ることができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)と呼ばれる物質群における、元素置換による秩序構造の融解過程について述べたものである。

一般的に何らかの秩序相を有する物質に元素置換を施すことによって、秩序相が

融解し、全く異なる物性が発現することがある。例えば、銅酸化物超伝導体における高温超伝導相の出現がその例である。このようなもともとの秩序相の融解過程では、新奇な空間パターンが発現することがある。例えば、銅酸化物超伝導体の場合、結晶の対称性を破る特徴的な電子状態の空間パターンが現れることが知られており、超伝導との関連を巡って現在も盛んに研究が行われている。他の物質群の場合にも、秩序相の融解過程において新奇な空間パターンの発現が推測されるが、そのような研究は多くはない。本論文は、TMDCと呼ばれる物質群について元素置換による秩序相の融解を走査トンネル顕微鏡法・分光法(STM/STS)を用いて実空間で調べたものである。

TMDCは、層状の結晶構造を有する物質群で、その低次元性より電荷密度波(CDW)などの秩序相を有することが知られている。近年、遷移金属の一部を別の元素と置換することによって、CDWのような超周期構造(SM)が抑制され、超伝導を示す例がいくつか報告されている。したがって、このような系においても、SMを有する秩序相が融解するときに新奇な空間パターンが発現する可能性がある。本論文では、置換元素がどのようにSMを破壊し超伝導を発現するに至るか、またその過程でどのような空間パターンが発現するかを微視的に明らかにするために、2種類のTMDC ($1T$ - IrTe_2 及び $1T$ - TaS_2) についてSTM/STS測定による表面構造と電子状態の測定が行われた。

本論文は、以下のように全五章から成る。

第一章では、本論文に関わる基本事項について説明され、本研究の目的が述べられている。

第二章では、STM/STS測定の基本原理や用いられた装置について説明されている。

第三章では、 $1T$ - IrTe_2 における表面と電子状態へのPt置換効果について述べられている。 $1T$ - IrTe_2 では、Irイオン同士のダイマー化によるストライプ状のSMが形成されているが、Irサイトの一部をPtに置換することによって、このSMが融解し、同時に3 K程度で超伝導を示すことが明らかにされている。そこで、この物質について、Pt置換に伴い、ダイマー化を起源にもつSMが融解していく過程が明らかにされた。

Pt量を変えた数種類の試料のSTM観察により、超伝導を示す試料においては、SMが抑制されており、空間的に不規則な”パッチ”が敷き詰められたパッチワーク構造を有していることを見出した。また、STM像からPtが置換されているサイトを特定できることも明らかにされた。STS観察では、特定されたPtサイト周辺の電子状態の変化を測定し、これらの局所的な電子状態の違いが結晶構造の局所的な歪みに由来していることを明らかにした。

第四章では、 $1T'$ -TaS₂における表面と電子構造のFe置換効果について述べられている。 $1T'$ -TaS₂は、低温で格子周期に整合なCDWが出現するのに伴って金属からMott絶縁相へ相転移するという、他のTMDCにはない特徴を有する。この物質のTaサイトにFeを少量置換することによって、Mott状態が抑制され、低温まで金属状態を維持し、およそ3 Kで超伝導が発現することが報告されている。そこで、本物質に対して、Mott状態がFe置換によって、どのように融解し金属状態に移り変わるかという過程が明らかにされた。

Fe置換量を変化させた試料についてのSTM観察より、Feを置換していない試料においては、CDWが周期的かつ均一であり、“ダビデの星”と呼ばれるクラスターが一樣に配列しているが、Mott状態が抑制された試料では、特徴的な分域壁が出現し、一樣なダビデの星の配列が分域構造に変化することが見出された。STSによる電子状態の変化の観察により、分域内では、Mott的な性質を有しているが、分域壁においては分域内とは大きく異なる電子状態を有することが明らかされた。超伝導を示す試料におけるSTS測定では、明瞭な分域構造は存在しないものの、断片的な分域壁に対応する領域が多くなることが観察された。この結果は、分域壁の増加が超伝導の発現と密接に関連している可能性を示唆しているものである。

第五章では、本論文の結果についてまとめられている。

以上のように、本論文では、二つのTMDCにおける元素置換効果を通して、秩序構造の融解過程を表面構造と電子状態の観点から明らかにし、もともとの秩序構造が融解する際に特異な分域構造が発現することを初めて見出した。また出現した分域構造と超伝導の関連性についても議論されている。このような秩序構造が融解する際に出現する際に現れる特異な空間構造についての研究は、これまで研究例が多くななく、この研究は新たな知見を与えるとともに、従来の研究領域を広げる研究となる。

以上より、本論文は学位論文として十分価値があるものと認める。