

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 秦 峰

今世紀になってナノテクノロジーが大きく進展し、様々なナノマテリアルの物性を、デバイスを用いて明らかにするとともにそれを制御する新しい物質科学が花開き、カーボンナノチューブ、2次元物質、トポロジカル物質などの研究が劇的に発展した。ナノマテリアルは、結晶構造が決まっていますが、単層化して2次元にしたり、チューブ化して1次元構造にすると、対称性やそれに起因する物性も大きく変化することがあり得るため、これによる新しい機能の発現も期待できる。

「Gate-induced Superconductivity and Nonreciprocal Transport in Chiral Nanotubes（カイラルナノチューブにおける電界誘起超伝導と非相反輸送現象）」と題する本博士論文は、今では2次元物質の基幹物質となった遷移金属ダイカルコゲナイド（TMD）を丸めたチューブ状の形を有する TMD ナノチューブの物性を初めて明らかにしたものである。研究対象となる二硫化タングステン WS_2 多層ナノチューブは、約30年前のカーボンナノチューブの発見1年後に合成されたが、これまでほとんど物性研究がなされていなかった。本研究では、電気二重層トランジスタと呼ばれる電気化学的に制御されたトランジスタを用いてキャリアドーピングを行い、多層 WS_2 ナノチューブの超伝導を発見するとともに、その物性を明らかにした。本博士論文は、全9章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章では、イントロダクションとして、ナノマテリアルとしての2次元物質と1次元物質、強力なキャリアドーピング法としての電気二重層トランジスタ、電界誘起超伝導など、本博士論文の基礎となる知識が網羅的に紹介されている。

第2章は、試料合成、デバイス作製、輸送現象測定などの実験手法の説明に割かれている。

第3章では、透過型電子顕微鏡（TEM）、電子線回折、原子間力顕微鏡（AFM）などを用いた試料評価について説明されている。これらの結果から、対象とする多層 WS_2 ナノチューブが、様々なキラリティをもつ単層チューブの集合体であり、チューブ外径の分布は約100nmにピークを持っていることを明らかにした。

第4章では、多層 WS_2 ナノチューブ1本に対し形成された電気二重層トランジスタにおける電気伝導特性と、電気抵抗の温度依存性の測定、さらには超伝導の発見が報告されている。これまで、TMD ナノチューブ電気伝導性については、数件の従来型の固体ゲート絶縁膜を用いたトランジスタに関する論文があるだけであり、すべてが弱い電子伝導を示すというものであった。本研究で初めて $KClO_4$ /エチレングリコール電解質を用いた電気二重層トランジスタの測定がなされ、電子も正孔も伝導性が発現する両極性動作が見いだされた。さらに、ゲート電圧を正の側に増加させると、伝導度がさらに上昇した。この状態はインターカレーションの進行によると考えられる。この状態で低温まで降温すると、金属的な振る舞いを示し、転移温度 $T_c \sim 6K$ で超伝導に転移することが明らかになった。

第5章は、様々な磁場方位に対する磁気抵抗の測定結果の報告である。磁場中での超伝導体の振る舞いについての基礎知識の後に、実験結果がまとめられている。外部磁場とチューブの相対的な角度や温度を変化させて上部臨界磁場を求め、超伝導の次元性に関する議論を行っている。特に、磁場がチューブに平行な配置での上部臨界磁場と温度の関係から、この超伝導体は2次元系と異方的3次元

系の中間の振る舞いを示すことを明らかにした。

第 6 章では、外部磁場がチューブに平行な場合に、チューブの円周方向の超伝導電流成分が干渉することにより発現する Little-Parks 振動が観測されることを報告している。この振動の解析により、チューブの有効直径を求め、TEM 観察や AFM などと矛盾しない値を得ている。

第 7 章では、超伝導転移温度の直径依存性を議論している。超伝導となるチューブの直径を Little-Parks 振動と AFM 観測から求め、それが小さくなると T_c も減少することを見出した。この傾向はチューブの超伝導に関する理論予測と逆になっているとともに、ある有限の直径で超伝導が消失することを示唆している。

第 8 章は、超伝導非相反輸送現象の発見について議論している。キラルな構造を有する物質はキラルな方向に磁場印加することで常伝導状態でも非相反電流が流れることが知られているが、本研究では、交流電流による第 2 高調波抵抗の手法を用い、非相反信号が超伝導転移を境にけた違いに増強されることを見出した。この結果は、反転対称性のない超伝導体における非相反応答の初めての発見であるとともに、ナノチューブの超伝導電流にキラル成分が含まれていることを直接示す実験結果である。

第 9 章では、本研究によって得られた成果について総括を行い、展望について述べている。

以上をまとめると、本研究では、イオンゲート法を用いたキャリアドーピングによって WS_2 ナノチューブにおける超伝導を発見し、その基礎的な輸送特性を明らかにしただけではなく、幾何学的形状や対称性に起因する超伝導特性を初めて明らかにしたものである。本研究は、カーボン以外のナノチューブにおける初めての本格的な物性解明の研究であるとともに、ナノスケール物質の対称性制御と物性の相関を明らかにした先駆的研究である。この成果は、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待され、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。