

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

Control of the structural phase transition and the emergence of superconductivity in layered transition metal ditellurides  
(層状遷移金属テルル化物 $M\text{Te}_2$ における構造相転移の制御と超伝導の発現)

氏名 上谷 学

### 要旨

層状遷移金属カルコゲナイド $\text{MX}_2$ (M:遷移金属イオン X:カルコゲンイオン)は、電荷密度波と超伝導が共存・競合する系として、古くから研究されており、現在でもそれらの物理的機構の解明にむけて研究が盛んに行われている。本研究では、 $\text{MX}_2$ が有する多彩な物性・構造の中でも、 $\text{MTe}_2$ が有する種々の構造不安定性に注目し、それらを制御することによる新奇超伝導体開発を行った。さらに、物質合成・輸送特性測定を軸として構造相転移と超伝導の関係を調べた。

まず、 $300^\circ\text{C}$ での低温合成により $\text{Cu}_x\text{IrTe}_2$ を作製し、Cuインターカレーションによって構造相転移が抑制され、構造相境界近傍で超伝導が発現することを見出した。また、格子定数の組成依存性・輸送特性測定・X線吸収分光・バンド構造計算から、 $\text{IrTe}_2$ は三方晶構造では層間の結合が強く、擬三次元的な電子状態を実現していること・Teのp軌道がこの系の伝導を主に担っており、構造相転移の起源としてTe間の結合の変化も重要な役割を担っていることを提案した。

さらに、 $\text{Cu}_x\text{IrTe}_2$ に対して、Seドーピングを行い、三次元相図を作成した。その結果、超伝導相は構造相境界近傍で発現するということをより強固に確かめるだけでなく、Seドーピングによる母物質の構造相転移の上昇や超格子の周期の変化と超伝導相との相関は、相図の形からは弱く見えることも見出した。また、Cuインターカレーション試料に対する比熱の測定結果から、構造相境界近傍で電子格子相互作用が強くなることから、超伝導の発現に重要な役割を担っていることを見出した。

次に五族遷移金属テルライド $\text{MTe}_2$ に対して、Tiドーピング及びSeドーピングを行い、両ドーピングで三方晶構造が安定化することを見出した。Seドーピングした $\text{NbTe}_2$ については、単結晶育成もを行い、三方晶相において、超伝導が発現することを見出した。また、Se35%以上ドーピングした試料では、電気抵抗が温度を下げるに従って徐々に上昇する通常金属とは異なる温度依存性が確認され、構造相境界近傍で緩和時間の温度依存性が異常になっている可能性を提案した。

また、 $\text{VTe}_2 \cdot \text{NbTe}_2 \cdot \text{TaTe}_2$ 全てに対してTiドーピングを行い、電子相図を作成した結果、構造相境界の組成が全系でほぼ同じであることを見出し、d電子数が二重ジグザグ鎖の形成に対し重要な役割を担っている可能性を提案した。また、Tiドーピングした $\text{VTe}_2$ に関しては構造相境界でパワー

ファクターの増大（室温）を確認し、これが電子の有効質量の増大と相関していることを提案した。

## 各章の要旨

### 3. CuインターカレーションしたIrTe<sub>2</sub>における構造相転移と超伝導の関係

#### 3-1. Cu<sub>x</sub>IrTe<sub>2</sub>における層間の混成効果による超伝導の発現

IrTe<sub>2</sub>は約250 Kで高温三方晶から低温単斜晶への構造相転移を示すことが知られている。しかし、この構造相転移の起源については、電荷密度波などの提案はあるものの、長年未解明であり、それを制御した例も存在していなかった。近年、PtドーブやPdドーブによって、この構造相転移を抑制した時に、構造相境界で超伝導が発現することが見出され、注目を集めている[S. Pyon et al, *JPSJ*, **81**, 053701 (2012); J. J. Yang et al., *PRL*, **108** 116402 (2012)]。

我々は、IrTe<sub>2</sub>に対し、層間にCuをドーブするインターカレーション法を試み、Irサイトを乱すことなく、この系の物性を制御することを試みた。その結果、300°Cの低温合成によってCuインターカレーション試料の作製に成功した。また、IrTe<sub>2</sub>が有する構造相転移がCuインターカレーションによってすぐに抑制され、構造相境界でPt/Pd系と同様に超伝導が発現することを見出した。さらに、格子定数の組成依存性及びゼーベック係数・ホール係数の測定から、三方晶構造においては、層間のTeの結合が強く、Te p軌道が系の伝導を主に担っている可能性を見出した。この結果は、共同研究のX線吸収分光及びバンド構造計算の結果からも支持されている。本研究では、IrTe<sub>2</sub>における超伝導が、擬二次元的な電子相ではなく擬三次元的な電子相で発現していることを明らかにした。

#### 3-2. Cu<sub>x</sub>IrTe<sub>2</sub>における構造不安定性と超伝導に対するSeドーブ効果

SeドーブはIrTe<sub>2</sub>に対して、二つの顕著な変化をもたらすことが見出されている。一点目は、この系が有する構造相転移の相転移温度がSeをドーブするに従って、大幅に上昇することである。二点目は、低温相で観測されている超格子の周期が、Se15%ドーブ程度を境に変わることである。

我々は、SeドーブしたIrTe<sub>2</sub>に対し、さらにCuインターカレーションをすることで、三次元相図を作成し、超伝導相と構造相転移（母物質の構造相転移温度・低温相の詳細）との関係を明らかにすることを試みた。その結果、構造相転移と超伝導相との関係について、主に下記の四点を見出した。

- ・ Seドーブした試料でも、Cu<sub>x</sub>IrTe<sub>2</sub>と同様にインターカレーションによって構造相転移が徐々に抑制され、超伝導が発現すること
- ・ 構造相図及び超伝導相図が低温相の超格子の変化の影響を受けず、Seドーブ試料でも、Cu<sub>x</sub>IrTe<sub>2</sub>と同様の電子相図が描けること
- ・ 構造相転移温度の上昇は非常に大きい（Se35%ドーブで約450 K以上まで上昇）一方で、超伝導転移温度はSeドーブに対して、徐々に下がって行くこと

・超伝導相の最適ドーピング値は、Seをドーピングするに従って、よりCuをドーピングした組成にシフトしていくこと

これらの結果から、超伝導相が構造相転移温度の上昇や超格子の周期の変化に対し、鈍感であることを明らかにした。また、ホール係数・比熱の測定から、Seドーピングはフェルミ準位近傍の状態密度を減少させる効果があること、これが構造相転移温度と超伝導転移温度の相関の鍵となっている可能性、さらには低温相では電子ポケットによる伝導が、Seドーピングによってより顕著に見えてくる可能性を見出した。超伝導の起源についての議論では、構造相境界近傍の組成で、フォノンのソフト化に由来すると考えられるデバイ温度の落ち込みが観測されることから、ソフト化による電子格子相互作用の増大が、ドーピングしたIrTe<sub>2</sub>における超伝導発現の起源に重要な役割を担っていることを提案した。

#### 4. MTe<sub>2</sub> (M = V, Nb, Ta) が有する二重ジグザグ鎖の制御と超伝導・熱電特性との関係

五族遷移金属テルライドMTe<sub>2</sub> (M = V, Nb, Ta) は、室温で二重のジグザグ鎖構造を取ることが知られている。これらの歪みの起源については、シンプルなパイエルズ転移等の提案があるものの[C. Battaglia et al., PRB, **72**, 195114 (2005)]、未だ未解明であり、ドーピング効果による物性探索も行われていなかった。

##### 4-1. SeドーピングしたNbTe<sub>2</sub>における三方晶構造での超伝導の発現

NbTe<sub>2</sub>に対して、Seドーピングを行い、層間の相互作用を弱めることによる三方晶構造の安定化を試みた。本系に関しては、多結晶及び気相成長法による単結晶の作製を行った。その結果、Se30%ドーピング程度で三方晶相が安定化することを見出した。さらに、単結晶試料においては、三方晶構造を有する広い組成領域で超伝導が発現することを見出した(最適ドーピングは約Se40%ドーピング試料で、転移温度は約0.6 K)。母物質及びSe40%ドーピング試料の比熱測定もを行い、超伝導転移に対応した比熱の飛びを確認し、比熱の飛びと電子比熱係数・転移温度の比から両超伝導転移がおそらくはBCS理論の範疇で説明できるものであることを見出した。また、Seを35%以上ドーピングした試料においては、単結晶・多結晶試料の両方において、温度を下げるに従って電気抵抗が徐々に上昇する、通常金属とは異なる振る舞いが確認された。多結晶試料に対するゼーバック係数・熱伝導率・電子比熱係数・ホール係数の測定結果からは、通常金属と異なるような温度依存性・組成依存性は確認できないことから、緩和時間が構造相境界で異常な温度依存性を有している可能性を提案した。

##### 4-2. 五族遷移金属テルライドに対するTiドーピング効果

五族遷移金属テルライドでの他のドーピングによる構造不安定性と電子物性の関係を明らかにするべく、Tiドーピングを行った。その結果、VTe<sub>2</sub>・NbTe<sub>2</sub>・TaTe<sub>2</sub>の全てにおいて、Tiドーピングにより三方晶構造が安定化することだけでなく、構造相転移温度は各々異なっているにも関わらず、構造相境界の組成が全系でほぼ同じとなっていることを見出した。このことから、五族遷移金属テルライドでの構造歪みに対し、d電子数即ちd軌道が重要な役割を担っていることを提案した。また

TiドープしたVTe<sub>2</sub>において、ゼーベック係数・電子比熱係数の測定を行った結果、構造相境界 (Ti30%ドープ) において、ゼーベック係数(300 Kの値)及び電子比熱係数が最大値を取ること・それに伴って300 Kでのパワーファクターも最大値を取ることを見出した。Ti30%試料の格子パラメーターを用いた状態密度の計算結果から求められる電子比熱係数は、実験値に対して半分程度の値であることから、確かに構造相境界では有効質量がバンド質量と比べて大きくなっていることを見出した。

## 5. 総合討論

3章と4章の結果から、五族遷移金属テルライドは層間の結合が弱く、かつd軌道が格子歪みの主要因となっている一方で、IrTe<sub>2</sub>では層間の結合が強くなっており、d軌道だけでなくTe p軌道の寄与も構造相転移の起源として考慮する必要があることを提案した。また、我々の結果は周期表の左側から右側に向かってこの系の電子状態が、二次元的な状態から三次元的な状態に徐々に変化して行くことを示唆している。我々は、この変化が鉄系超伝導体に代表されるThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型構造を有する物質群で起こるコラプス転移と同じように、d軌道に由来するバンドとTe p<sub>z</sub>軌道が形成する結合軌道及び反結合軌道との相対的な位置関係で概ね理解できることを提案した。