

層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 (M :遷移金属 X :カルコゲン)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きた物質群である。また、 MX_2 は非常に二次元性が高く、劈開によって単原子層を得ることができるため、近年はポストグラフェン材料としても注目を集めている。しかし、これらの多くは硫黄化物およびセレン化物であり、層状遷移金属テルル化物 MTe_2 においては、物性開拓は遅れていた。特に化学置換を通じた新奇超伝導相の探索は、ほとんど進められていない。そこで上谷氏は、 MTe_2 に対して化学置換による系統的な電子状態制御を基軸とした新奇超伝導の開拓を進めるため、特異な構造相転移を示し、尚且つ化学置換による構造相転移温度の制御が可能な IrTe_2 および $(\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{Te}_2$ に着目した。本研究では IrTe_2 および $(\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{Te}_2$ に対して、化学ポテンシャルとバンド幅の系統的な制御を行い、新奇超伝導相の開拓およびそれらと構造相転移との関係解明を目指した。

第一章では、本研究の背景として構造不安定性を有する系での超伝導に関する先行研究を、第二章では、本研究で用いた試料の合成手法と測定手法についてそれぞれ記述している。

第三章の前半では、 Cu_xIrTe_2 における構造相転移と超伝導の関係を明らかにした。本研究では、 IrTe_2 に対し、 300°C 程度の低温で Cu をインターカレーションすることで、 Ir サイトを乱すことなく物性を制御することを試みた。その結果、 IrTe_2 における構造相転移が Cu インターカレーションによってただちに抑制されて三方晶構造が安定化し、構造相境界近傍で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トランスポート測定から、三方晶構造においては、層間の $\text{Te}-\text{Te}$ 結合によって生じた p バンドが主に伝導を担っている可能性を見出した。本研究により、 IrTe_2 における超伝導が、3次元的な電子構造をもつ場合に安定化されることが明らかとなった。

第三章の後半では、 Cu_xIrTe_2 における構造不安定性と超伝導に対する Se ドープ効果に関する記述がなされている。上谷氏は、 $\text{Cu}_x\text{IrTe}_{2-y}\text{Se}_y$ の x - y - T 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・格子変調）・系の次元性との関係を調べた。その結果、 Se ドープした試料でも、 Cu_xIrTe_2 と同様に Cu インターカレーションによって三方晶相が安定化されると同時に超伝導を示すようになり、構造相境界から遠ざかると超伝導転移温度が減少すること、また Se ドープによって構造相転移温度が上昇する一方で、超伝導転移温度は低下する傾向があることなどを明らかにした。従って、超伝導転移と構造相転移は競合関係にあるものの、超伝導相は構造相境界近傍で安定化する傾向にあると言える。さらに、電子状態に関する知見を得るため、ホール係数・比熱の測定を行ったところ、 Se ドープはフェルミ準位近傍の状態密度を減少させる効果があり、構造相転移温度と超伝導転移温度に負の相関をもたらす鍵となっている可能性があることを見いだした。また、デバイ温度の Se ドープ依存性変化から、構造相境界近傍での電子格子相互作用の増大が、この系の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。

第四章前半では、 MTe_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) における $\text{M}-\text{M}$ ジグザグ鎖形成と超伝導との関係について述べられている。五族遷移金属テルライド MTe_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) は、室温で $\text{M}-\text{M}$ 結合からなる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、パイエルズ転移等の提案はあるものの未解明であり、化学置換による物性探索も行われていなかった。本研究では、 NbTe_2 に対して Se 置換を行い、 $\text{Te}-\text{Te}$ 間の相互作用を弱めることで、2次元性の高い三方晶相が安定化することを見出した。さらに、三方晶構造を有する広い組成領域において、超伝導相を見出した。比熱測定から、この系の超伝導がバルクの超伝導であること、両超伝導相が BCS 理論の範疇で説明できることを見出した。また、 Se 置換によって生じた三方晶相において、電気抵抗率の異常な温度依存性が確認された。多結晶試料に対するゼーベック係数・熱伝導率・

電子比熱係数などから、構造相境界で緩和時間に異常な温度依存性が生じる可能性を提案した。

第四章後半では、五族遷移金属テルライドに対する Ti ドープ効果を通じた構造制御と新奇電子相の開拓に関する記述がなされている。全てにおいて、d 電子数の変化が期待される Ti ドープにより三方晶構造が安定化すること、またその臨界組成が全系でほぼ同じであることを見出した。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 軌道が重要な役割を担っており、層間の相互作用は副次的な役割を担っていることが明らかとなった。また、 $V_{1-x}Ti_xTe_2$ の電子比熱係数は、特に三方晶相において Nb 系や Ta 系と比較してはるかに大きいこと（第一原理計算から見積もられた値の 2 倍程度）、遷移金属 3d バンドの状態密度が E_F 近傍で支配的であることが見いだされた。これらの結果から、 $V_{1-x}Ti_xTe_2$ は特異的に強い電子相関を有することが明らかとなった。

第五章では、本研究で得られた成果についての総括を記述している。

以上の結果は、層状遷移金属カルコゲナイドが内包する特異な構造・電子物性の全容解明に向けた重要な足がかりとなるものであり、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待される。よって、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。