

博士論文（要約）

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)

上谷 学

要約

層状遷移金属カルコゲナイド 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、 MX_2 が有する多彩な物性・構造の中でも、 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詳細に調べた。

まず、 300°C での低温合成により Cu_xIrTe_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、 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、 Cu_xIrTe_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事実をより強固に確かめ、Seドーピングによる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いことを見出した。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。最後に、Seドーピングによる構造相転移温度の上昇と最適ドーピング試料での超伝導転移温度の低下は、Seドーピングにより層間の相互作用が弱まるという描像で関係づけられることも提案した。

次に五族遷移金属テルライド 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 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振る舞いが確認された。

VTe_2 、 NbTe_2 、 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、電子比熱係数測定及び状態密度の計算結果から、Tiドーピングした VTe_2 に関しては、電子相関によって有効質量が増大していることを見出した。

論文構成

1. Introduction
2. Experimental methods
3. Relation between structural phase transition and superconductivity in Cu intercalated IrTe_2
 - 3-1. Emergence of superconductivity in Cu_xIrTe_2 induced by interlayer hybridization
 - 3-2. Se doping effect on the structural instability and superconductivity in Cu_xIrTe_2
4. Control of double zig-zag chains in MTe_2 (M = V, Nb, Ta) and its relation to superconductivity
 - 4-1. Emergence of superconductivity in trigonal phase of Se doped NbTe_2
 - 4-2. Ti doping effect on group V transition metal ditellurides

5. Discussion

6. Summary & Conclusion

3. CuインターカレーションしたIrTe₂における構造相転移と超伝導の関係

3-1. Cu_xIrTe₂における層間の混成効果による超伝導の発現

IrTe₂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ドーピングやPdドーピングによって、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、IrTe₂に対し、層間に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、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、IrTe₂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、IrTe₂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_xIrTe₂における構造不安定性と超伝導に対するSeドーピング効果

SeドーピングはIrTe₂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をドーピングするに従って、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%ドーピング程度を境に変わることである。

我々は、SeドーピングしたIrTe₂に対し、さらにCuインターカレーションを行うことで、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）・系の次元性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ドーピングした試料でも、Cu_xIrTe₂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、構造相境界近傍で超伝導が発現すること
- 電子相図が低温相の超格子の変化の影響を受けず、全く同じように描けること
- 構造相転移温度の上昇は非常に大きい（Se35%ドーピングで約450 K以上まで上昇）一方で、超伝導転移温度はSeドーピングに対して、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、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こと、などを見出した。さらに、構造相境界近傍の組成では、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、構造相境界近傍での電子格子相互作用の増大が、ドーピングした IrTe_2 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_2 (M = V, Nb, Ta) が有する二重ジグザグ鎖の制御と超伝導との関係

五族遷移金属テルライド MTe_2 (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_2 における三方晶構造での超伝導の発現

NbTe_2 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0.6 K)。母物質及びSe約40%ドーピング試料の比熱測定も行い、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ベック係数・熱伝導率・電子比熱係数・ホール係数・2Kでの電気抵抗率の測定結果からは、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かった。これらの結果から、我々は緩和時間が構造相境界で異常な温度依存性を示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、 $\text{VTe}_2 \cdot \text{NbTe}_2 \cdot \text{TaTe}_2$ 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と考えられるが、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おり、層間の相互作用は副次的な役割を担っていることを提案した。またTiドーピングした $\text{VTe}_2 \cdot \text{NbTe}_2 \cdot \text{TaTe}_2$ において、電子比熱係数の測定を行った結果、 $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}_2$ の電子比熱係数は $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}_2$ 及び $\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}_2$ と比較してはるかに大きいことがわかった。また、 $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}_2$ の状態密度の計算結果から見積もられた電子比熱係数は実験結果と比較して半分程度であること・遷移金属の状態密度が E_F 近傍で支配的

であることを見出した。これらの結果から、 $V_{1-x}Ti_xTe_2$ では電子相関が他の系と比較して強いことが示唆された。

5. 総合討論

3章及び4章の結果をまとめると、周期表の左側(五族遷移金属テルライド)では層間の相互作用がTe系でも比較的弱く、擬二次元的な系であるのに対し、周期表の右側($IrTe_2$)では層間の相互作用が強くなっているという違いが確認された。またそのような変化に伴って、構造相転移の起源に関しても、d軌道が主な役割を担う転移から、d軌道とTe p軌道が複雑に絡まった転移に変化していることが示唆された。さらに、超伝導転移温度については、三次元的な結晶構造になるほど高くなる可能性が示唆された。これらの変化はPtドーピングした $AuTe_2$ での先行研究の結果からも支持されている。我々は、このような層間の相互作用の変化が、Te p_z 軌道の結合準位・反結合準位とd軌道のフィリングの関係から理解できることを見出した。