

論文の内容の要旨

論文題目 層状物質におけるナノ相転移並びに超伝導トンネル分光に関する研究

氏名 遠藤 剛

1. 緒言

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は原子分解能を達成する顕微鏡法であるだけでなく、探針-試料間のバイアス電圧を掃引してトンネル電流を測定することで、局所的な電子状態密度 (LDOS) を知ることができるおそらく唯一の方法である。しかしながら、興味深い物性の多くは、基本的に低温で発現し、また、トンネル分光の分解能が $\sim k_B T$ で表される熱揺らぎによって制限されるため、STM を物性研究のツールとして用いるには、低温においての測定が不可欠である。STM 観察においては探針と試料を $\sim 1\text{nm}$ にまで接近させる必要があり、精密な位置制御が要求されるので、防振には最も注意を払わなければならない。一方で、低温に冷却するためには、低温部との熱接触が重要であり、防振の条件とは簡単には両立できるものではない。さらに、低温特有の問題として、気体分子の試料表面への物理的・化学的吸着の問題がある。気体分子が表面に吸着されると、表面の電子状態が変化し、得られるスペクトルは、もはや真正表面のそれではなくなってしまう。そこで、超高真空という条件もこれに付け加えなければならない。これら、防振・低温・超高真空という条件を全て満たすことは高度な技術が要求されるため、物性研究のツールとして用いることのできる STM 装置はまだまだ少ないのが現状である。

本研究では、試料温度を液体ヘリウム温度にまで冷却できるように、超高真空 STM 装置の改良を行うとともに、物性研究ツールとしての STM 応用として、次の研究を行った。

a. $1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ における CDW 異常ドメイン構造の STM 観察

$1T\text{-TaS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ 単結晶試料において、室温で網目状の特異なドメインが生じていることを初めて STM 観察した。バイアス電圧依存性やドメインの詳細な観察により、この構造が第2層を反映したモアレ構造であることを明らかにした。

b. $1T\text{-Ta}_{1-x}\text{S}_2$ における金属-絶縁体転移温度制御と転移機構の考察

単結晶育成時の S 圧を制御することにより、金属-絶縁体転移温度の異なる試料を作り分けた。これらの結晶の化学組成を精密に調べ、また、低温における STM 観察から、この系における金属-絶縁体転移が Ta/S 組成比よりはむしろ層間の CDW 積層秩序の乱れに影響されることを明らかにした。

c. STM 用超伝導 Nb 探針の製作とその特性評価

超伝導体をプローブとして用いて、Andreev 反射現象を利用すると局所スピン偏極度を知ることができる。このような応用に用いることのできるプローブとして、鋭利な Nb 探針を電解研磨法により製作し、超高真空中で加熱処理条件を最適化することにより、原子分解能を達成し、かつ、超伝導特性を持つ探針を得ることに成功した。

2. $1T\text{-Ta}(\text{S},\text{Se})_2$ 系における CDW 異常ドメイン構造の STM 観察

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は CDW 物質の典型例として、良く知られている物質である。 $1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ は TMDC の中でも、特に、CDW が温度により、多様な相を示すことが知られている。室温においては、 $1T\text{-TaS}_2(x=0)$ ではニアリ・コメンシュレート(NC)-CDW 相を示し、降温時、180 K で最低温相であるコメンシュレート(C)-CDW 相へと転移する。C-CDW 相では、CDW は $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 構造を構成し、均一な六方格子となる。一方、NC-CDW 相では、CDW は基本的に $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 構造であるが、ヘキサゴナル・ドメイン構造と呼ばれる超構造を構成する。一方、 $1T\text{-TaSe}_2(x=2)$ では、室温において、C-CDW 相を示す。従って、室温において、 $1T\text{-TaS}_2$ から Se の比率を増やしていくと、NC-CDW 相から C-CDW 相への転移が観察されると予想されるが、報告されている抵抗率測定の結果では不連続には変化していない。つまり、2つの相は連続的に移り変わることが示唆される。そこで、本研究では、室温で、中間組成におけるドメイン構造の変化を観察する目的で、 $1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ の STM 観察を行い、 $x=0.3$ の組成を持つ試料において、ヘキサゴナル・ドメインと異なる新種のドメインを観察した。

$1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ の単結晶試料はヨウ素気相輸送法により調製した。試料の組成は EPMA を用いて決定され、X 線回折により、 $1T$ 相が得られているのを確認した。直流抵抗率は面内方向で 4-300 K の温度範囲で測定した。STM 観察は、機械研磨した Pt/Ir(80:20)ワイヤを探針に用い、 7×10^{-9} Pa の超高真空中で行った。

面内電気抵抗率測定から、抵抗率のヒステリシス幅は x を増やすと増大する傾向にあり、すべての試料において、180K 付近で金属-絶縁体転移の様子が分かった。また、X 線回折による c 軸長測定から、 c 軸長は Se 組成 x に対し線形に変化し、不連続には変化していないことがわかった。これらの結果はこれまでの報告と一致している。

しかしながら、 $x=0.3$ の試料に対して、STM 観察を行った結果、10nm 程度の大きさの暗い領域が、網目状の明るい部分に囲まれた、これまでに報告例のない新しいドメイン構造が観察された。 $x=0$ の試料においては、これまでの報告通り、直径 8.2 nm のドメインからなるヘキサゴナル・ドメイン構造が明瞭に観察されている。この網目状ドメイン構造は、ヘキサゴナル・ドメインが単純に歪んだだけのもではなく、次のように全く別のものであると考えられる。ドメイン構造を横切る方向でトポグラフを比較してみると、ヘキサゴナル・ドメインでは、ドメイン内部ではトポグラフの振幅が最大で、境界付近では最

小となっているが、バックグラウンドは場所に依存していない。一方、網目状ドメイン構造のトポグラフの場合、トポグラフの振幅は場所に依存していないが、バックグラウンドがドメイン内部で弱くなり、ドメイン境界で強くなる。この網目状ドメイン構造は試料バイアス電圧が 100 mV 以上の場合にのみ STM 観察可能であった。このことは、STM 像が表面のトポグラフを反映しているのではなく、フェルミ準位付近の電子構造を反映していることを示している。

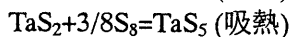
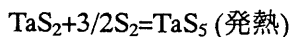
以上から、網目状ドメイン構造の起源について考察を行った。単純な解釈は Se-rich な部分と Se-deficient な部分に相分離しているために電子状態が不均一になっているという解釈である。確かに、S を Se に置換していくとフェルミ準位付近の局所状態密度が変化することが過去に報告されており、この考えを支持している。しかしながら、このモデルでは次にあげる疑問が生じる。まず、抵抗率測定からは 180 K 近傍の転移は十分鋭く、試料の均一性を支持している。また、低温の絶縁体相では、不均一な電子構造に基づく網目状の構造は観測されていない。

一方、網目状ドメイン構造は層間相互作用の空間変化として理解することができる。Se の置換により、空間的に乱雑なポテンシャルを生み出し、CDW をピン止めする可能性や、電子構造にナノメートルオーダーの揺らぎを生み出す可能性が考えられる。このようなことがあると、CDW は不規則に歪むと考えられるが、実際に、観察された STM 像でも CDW は不規則に歪んでいる様子がうかがえる。このような歪みがある場合には、CDW が層間でピークとピークで重なる領域とピークとボトムで重なる領域がナノメートルオーダーで共存するため、モアレ像を作り出すことが可能となる。層間の電子的な相互作用が両者で異なっていれば、電子構造の空間変化として観察されうる。このモデルでは、金属-絶縁体転移点で網目構造が消失することは、CDW が再配置されることによって説明できる。しかも、Se は空間的に均一に分布していることを仮定しているので、180 K 近傍の転移は十分鋭いことも理解できる。

以上から、相分離説は完全に否定することはできないものの、モアレ構造説が非常に有力であると結論された。

3. $1T\text{-Ta}_{1-x}\text{S}_2$ における金属-絶縁体転移温度制御と転移機構の考察

室温においては、 $1T\text{-TaS}_2(x=0)$ では、降温時、約 180 K で NC-CDW 相-C-CDW 相転移に伴い、金属-絶縁体転移が起こる。この金属-絶縁体転移温度 T_{MI} は結晶育成条件の違いにより大きく変化することが知られている。本研究では、本金属-絶縁体転移の機構解明を目的として、単結晶育成時における S 圧をパラメータとして変化させ、数種類の結晶を得た。これらの結晶を EPMA により組成を定量したところ、予想に反し、S 圧を減らすと結晶中の Ta/S が減少するという結果を得た。また、熱天秤による燃焼法で組成の原点を定めたところ、すべての結晶で Ta/S は 0.5 より少ないことが分かった。この一見奇妙な振る舞いは熱力学的平衡論からはまったく理解できない。しかしながら、Schäfer の報告にあるように、S による輸送現象が生じているとすれば、説明が可能である。S による輸送は化学反応式で、



と表せる。気相中の硫黄分圧が高くなるほど S_8 の分率が増え、後者の反応の寄与が大きくなる。したがって、高温から低温への輸送が加速され、その結果、結晶育成速度が大きくなり、化学量論組成をもつ準安定な結晶が生成されると考えられる。

これらの結晶の抵抗率測定から、Ta の非化学量論性の大きな試料ほど金属-絶縁体転移温度は上昇していることが分かった。化学組成の測定結果から考えると、最も T_M の高い試料で~3%の Ta 欠損があることから、1つの CDW クラスタあたり、最大で 1.6 個のホールが導入されると考えられる。この分析結果は、1T-TaS₂ における金属-絶縁体転移はキャリアドーピングに対して鈍感であることを意味し、Fazekas-Tosatti の Mott 転移描像からは理解できないことが分かった。一方、結晶中の欠損に対して知見を得るために、抵抗率測定からは転移が認められなかった Ta/S~0.5 の試料の STM 観察を行ったところ、低温で網目状ドメイン構造が観察されたことから、層間方向に欠陥の多い試料であることが判明した。このことから、1T-TaS₂ の金属-絶縁体転移においては層間方向の CDW 配置が重要な役割を果たしていることが示唆された。

4. Nb を用いた超伝導体探針の製作と特性評価

超伝導体-通常金属界面では、アンドレーエフ反射に伴うコンダクタンスの増加が観察される。このコンダクタンス G の増加は、界面の障壁高さが 0 である理想的な接合の場合、超伝導ギャップ値 Δ 以下のバイアス電圧に対して、 $G/G_0 = 2(1-P)$ の関係でスピン偏極度 P と結び付けられる。ここで、 G_0 は超伝導体が常伝導状態にあるときの障壁のコンダクタンスである。

この原理を用いて局所磁性の実空間マッピングができると期待される超伝導体探針 STM の可能性を検討した。超伝導材料としては単体金属最高の超伝導臨界温度 ($T_c = 9.3$ K) を有する Nb を用いた。超伝導性を有する Nb 探針を作成したとする報告はこれまでに数例あるが、これらの探針処理法は STM に応用するには不適切であると考えられるので、まず、再現性の良い作製法の確立を重点におき、研究を進めた。実験としては、電解研磨で探針先端形状制御を行った上で、超高真空中で電子衝撃法によりアニールすることで表面酸化膜除去を試みた。

まず、 $\phi 0.508$ mm の Nb 線を HF:HNO₃=1:1 混合液中に浸し、電解研磨条件の最適化を行った結果について述べる。対陰極としては $\phi 10$ mm の Pt リングを用いた。浸漬長 L 、および、対陰極との間の印加電圧 V について最適化を行った。その結果、 $L=2$ mm、 $V=1.2$ V の条件で最も再現性よく鋭利な探針が得られることを見出した。

引き続き、超高真空中でのアニール条件の最適化を行った。室温・大気中では、Nb 表面に 5 nm 程度の絶縁体酸化膜が形成されることが知られている。この酸化膜は高温に加熱すると、NbO_x として揮発除去できることが知られている。しかしながら、高温での加熱は Nb 自身の蒸気圧も高くなってしまうため、長時間のアニールは探針を丸めてしまう。そこで、1800~2000°C の間で、温度とアニール時間について最適化を行った。その結果、2000°C、10 秒の条件で先鋭な探針を保ちつつ、酸化膜を除去することに成功した。このようにして得られた探針は、金薄膜に対して 1eV 程度の高い仕事関数を示すことから、探針先端に Nb 金属が出ている事がわかった。また、この探針を用いて HOPG を観測した結果、原子像が観察された。これらのことから、先端の先鋭性を保ちつつ、探針先端を清浄にすることに成功したといえる。

この探針を用いて、液体ヘリウム温度で、金薄膜のトンネルスペクトルを測定した結果、超伝導ギャップ構造を観測することに成功した。フィッティングの結果、 $\Delta = 1.52$ meV、 $T = 5.7$ K の時に最もよく実測値を再現した。超伝導ギャップ値は Nb に対する文献値とよく一致している。また、制御電流値を増大させることにより、Andreev 反射と思われる構造を観

察した。

以上の結果は、Nb を用いた STM 用超伝導体探針の再現性よい作製法を提案するものであり、スピン偏極度の局所マッピングに用いることのできる新たな機能性プローブとしての応用が期待される。

5. まとめ

本研究では、STM を物性測定ツールとして用いることにより、次の知見を得た。

- ・ $1T\text{-TaS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ 単結晶試料において、網目状の特異なドメイン構造を初めて観察し、この構造が第2層を反映したモアレ像として解釈できることを示した。
- ・ $1T\text{-TaS}_2$ 単結晶試料において、結晶育成時 S 雰囲気を制御することにより、金属-絶縁体転移温度を制御し、精密な化学組成分析を行い、非化学量論性の観点からこの転移機構を考察した。また、低温 STM 観察により、局所相転移相を観察し、この転移が CDW3 次元秩序の欠陥によって左右されていることを示した。

また、機能性プローブの一つである超伝導体 Nb を用いた STM 探針の作製法として、電解研磨法および超高真空アニール法を用いた方法を実践し、再現性を確認した。また、液体ヘリウム温度での超伝導特性を確認した。

以上の結果は、STM を物性測定ツールとして用いることにより、他の方法では知り得なかった新たな知見を得ることができると示したものであり、物性ツールとしての STM の有用性を明らかにするものである。