

審査結果の要旨

論文提出者氏名 遠藤 剛

本論文は、「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」と題し、走査型トンネル顕微鏡(STM)のナノ物性探索ツールとしての応用として、(1)層状化合物 $1T\text{-Ta}(\text{S},\text{Se})_2$ におけるドメイン構造の STM 像観察、(2) $1T\text{-TaS}_2$ における金属-絶縁体転移の試料依存性、(3) Nb を用いた超伝導体探針の作製と特性評価、の 3 点について実験を行い、検討を加えている。

本論文は 7 章から構成されている。

第 1 章は、序論であり、STM の基本原理となるトンネル現象の物理について概観し、STM に応用可能なスピンプローブについてまとめている。

第 2 章は、本論文で、探索する物性の一例として取り扱った層状物質 $1T\text{-TaS}_2$ における電荷密度波(CDW)、金属-絶縁体転移についてまとめている。

第 3 章では、本論文で使用した STM 装置について述べられている。論文提出者は本論文の研究目的を達成するために、独自の設計思想に基づき STM 装置を構築したが、本章ではその設計思想について説明がなされている。

第 4 章では、論文提出者が新規に発見した網目状ドメイン構造の STM 観察結果と網目状ドメイン構造の形成機構が論じられている。層状物質 $1T\text{-TaS}_2$ においては、電子系の 2 次元性のため、多様な相をもつ CDW を生じる。室温においては、ヘキサゴナルドメイン構造と呼ばれる超周期構造をもつ NCCDW 相が現れる。NCCDW 相では電子系は金属的であるが、冷却に伴い、約 180K でヘキサゴナルドメイン構造が消失し、絶縁体相である CCDW 相へと転移する。この金属-絶縁体転移機構はこれまで議論されてきたが、決着していない。論文提出者は、 $1T\text{-TaS}_2$ の S を一部 Se で置換した $1T\text{-TaS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ において、転移温度直上で STM 探針誘起局所相転移現象が報告されていることに着目し、室温において、その前駆現象を観測するために、STM 観察を行った。その結果、論文提出者は $1T\text{-TaS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ において、網目状ドメイン構造を初めて観測した。この網目状ドメイン構造は不規則に歪んだ構造であり、ドメイン内部が落ち込んで観測される点で、ヘキサゴナルドメイン構造とは本質的に異なる。また、CDW 列も不規則に歪められ、網目状ドメイン構造は正の特異的な試料バイアス電圧で観測されたことから、論文提出者は、この構造が CDW のピンニングに起因した、表面下第 2 層を反映したモアレ構造であることを結論している。

第5章では、層状物質 $1T\text{-TaS}_2$ における金属-絶縁体転移の試料依存性について検討している。層状物質 $1T\text{-TaS}_2$ における金属-絶縁体転移が試料依存を示すことは、従来から多数報告されているが、議論は収束していない。論文提出者は、この問題に対して、単結晶育成時の雰囲気 S 量 (m_{Sex}) を制御して単結晶を育成することで、金属-絶縁体転移温度を制御し、得られた単結晶試料に対し、化学組成分析、X線回折によるキャラクタリゼーションと電気抵抗率測定による物性評価、STM による表面観察を組み合わせ、試料依存性の起源を検討した。まず、 m_{Sex} を増加させると金属-絶縁体転移が抑制される傾向が見いだされ、特に、 $m_{\text{Sex}}=8.3\text{mg/cm}^3$ と最も雰囲気 S 量が多い試料で転移が消滅した。また、雰囲気 S 量と Ta 組成との関係は概ね負の相関を示しており、単結晶育成時には熱力学的平衡が成り立っていない。転移の消滅した試料における STM 観察で低温において網目状ドメイン構造と探針誘起局所相転移現象を観測したことにより、CDW が大きく変調を受けていることが判明した。これらのことから、 $1T\text{-TaS}_2$ における金属-絶縁体転移の試料依存性は単結晶育成時に導入された欠陥により、CDW の 3次元秩序形成を阻害することによると結論している。

第6章では、Nb を用いた超伝導体探針の作製と特性評価について述べられている。超伝導体探針は局所スピン偏極度を見積もる機能性プローブとして応用が期待されているが、研究例が少なく、データの蓄積が重要な分野である。論文提出者は、フッ酸、硝酸の等量混合液を用い、Nb 線を電解研磨する事により、鋭い探針を得た。この際、パラメーターとして、Nb 線の浸漬長と直流電圧を最適化し、再現性良く鋭利な探針を得ている。そして、引き続いて超高真空中でアニール処理条件を最適化し、自然酸化膜を除去し、かつ、探針先端を鋭利に保つ条件を確立した。この様にして得られた清浄な探針を用いて、液体ヘリウム温度で、金試料に対して測定されたトンネルスペクトルは超伝導ギャップを示し、バルクと変わらない超伝導性を有していることが判明した。一方、探針を試料に接近させるとアンドレーエフ反射が観測されたが、BTK 理論から見積もられるスペクトル形状とは異なっている。この結果は、アンドレーエフ反射が探針形状に依存することを示唆しており、興味深い結果である。

第7章は、総括であり、本論文の成果をまとめ、今後の展望を述べている。

以上、本研究において、STM のナノ物性探索ツールとしての応用が検討され、層状物質 $1T\text{-TaS}_2$ における CDW 相転移において、3次元秩序形成が重要であることが示されるとともに、超伝導体 STM 探針作製、特性評価が行われた。以上の成果は、物性測定ツールとしての STM の応用範囲を広げるものと思われる。

よって本論文は、博士（工学）の学位申請論文として合格と認められる。