

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 中川 裕治

弱い引力相互作用により媒介されたフェルミ粒子対が凝縮する Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 状態と、ボース粒子の凝縮である Bose-Einstein 凝縮(BEC)は、対極の量子凝縮にある。両者は対形成の相互作用と粒子の運動エネルギーに応じて連続的に移行し、このクロスオーバー領域では電子対同士が強く相互作用しあった非自明な量子凝縮状態が期待される。BCS-BEC クロスオーバーは高温超伝導や前駆電子対、擬ギャップ形成、新奇な量子凝縮状態の実現など、凝縮系物理における未解決問題の宝庫である。

「Low Carrier Density Superconductivity in Ion-Gated Layered Materials (層状物質におけるゲート誘起低キャリア密度超伝導)」と題された本博士論文は、層状窒化ハロゲン化合物単結晶を対象物質とし、イオンゲート法による詳細且つ広範囲のキャリア数制御により、上記の問題にアプローチした研究報告である。イオンゲートデバイスの特徴を利用して2桁近くにわたるキャリア数制御を実現するとともに、電気抵抗とトンネル分光の同時測定を実現した。その結果、グローバルな超伝導電子相図の作成に成功し、本系の示す物理現象が2次元系におけるBCS-BEC クロスオーバーによるものとして理解しうることを明らかにした。本論文は5章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章では、BCS-BEC クロスオーバー、層状窒化ハロゲン化合物 ( $\text{ZrNCl}$ ,  $\text{HfNCl}$ ) とその超伝導、イオンゲート法による電子相制御など、本研究の背景や基礎知識が簡潔にまとめられている。

第2章は、実験技術に関する詳細な説明に割かれている。本研究の実験的な特徴は、Li インターカレーションのみによるキャリアドーピング、および電気抵抗とトンネル分光の同時測定の2つにある。前者については、電気2重層による静電ドーピングを完全に排除したデバイス構造について説明されている。後者については、超伝導がキャリアドーピングした半導体において実現することから、電極界面にショットキーバリアが形成され、それを用いたトンネル分光が可能であることが簡潔に説明されている。

第3章は、 $\text{ZrNCl}$ ,  $\text{HfNCl}$  単結晶デバイスを用いた詳細なキャリア数制御と電気伝導特性に関する実験結果を報告している。まず、インターカレーション過程の電気抵抗によるその場観察を行うとともに、ホール効果測定によってキャリア密度を決定し、超伝導転移温度  $T_c$  とキャリア密度との関係を明らかにした。 $\text{ZrNCl}$ ,  $\text{HfNCl}$  に対する系統的な研究は多結晶についてしか行われておらず、単結晶における電子相図は今回の実験において初めて明らかにされた。その結果、両物質系とも多結晶における低キャリアドーピングの限界を超えて、はるかに低キャリア超伝導の領域に踏み込むことに成功した。特に  $\text{ZrNCl}$  については、これまでキャリア数の減少に対して  $T_c$  が増加する現象が知られていたが、本研究で初めて  $T_c$  のピークがキャリア数約1%に現れ、ドーム型の電子相図を有することが明らかになった。さらに詳細な測定から、キャリア数が減少するにつれて、層間結合が小さくなり2次元超伝導とみなせる領域に入るとともに、面内コヒーレンス長が減少し平均電子間距離のわずかな数倍まで小さくなることを明らかにした。

第4章は、主にトンネル分光の結果について述べられている。まず、最低温でのトンネルスペクト

ルを様々なキャリア数に対して測定し、超伝導ギャップ $\Delta$ のキャリア数依存性を調べた。その結果、クーパー対の結合の強さのパラメータとなる  $2\Delta/k_B T_c$  の値が高キャリア密度領域の 3.5 から低キャリア密度領域では 6 まで連続して増加すること、すなわち、キャリア数制御が超伝導の結合の強さを変化させるよい方法になっていることが明らかになった。また、トンネル分光を様々な温度で行うことにより、低キャリア数領域では、超伝導のギャップが開く温度  $T^*$  が超伝導転移温度  $T_c$  よりはるかに高くなるとともに、 $T^*$  はキャリア数の低下とともに急激に上昇することを明らかにした。この結果を用いて得られた温度—キャリア密度平面上での全体の電子相図が、BCS-BEC クロスオーバーの描像と一致していることを示した。すなわち、低キャリア数領域では、高温で前駆電子対が形成され、さらに低温でその凝縮が起こり超伝導となるのである。しかも、 $T_c$  とフェルミ温度の比が 1.25 と 2 次元 BEC 極限の理論値に一致していることも明らかになった。

第 5 章では、本研究の総括を行っている。本研究はキャリア数制御による超伝導における BCS-BEC クロスオーバーを初めて明らかにしたものである。これまで類似の研究に用いられた物質の多くが、ゼロキャリア状態で磁気秩序もしくは構造相転移を示し、擬ギャップ相が単純に議論できない状況が続いていた。それとは対照的に、本研究で取り上げた物質系のゼロキャリア状態は単純な半導体で、そのような複雑さが一切ないことから、本系は BCS-BEC クロスオーバーの典型的物質になりうると結論している。

以上をまとめると、本研究では、 $ZrNiCl_2$ 、 $HfNiCl_2$  単結晶に対する Li インターカレーション過程を、電気化学的なイオンゲート法を用いたデバイスによって詳細に制御し、その超伝導物性を明らかにした。その結果、本系の示す多くの物性が 2 次元 BCS-BEC クロスオーバーと解釈できることを明らかにした。これらの知見は、フェルミ気体の基底状態という凝縮系物理学の根本問題に対して、新しいモデル物質を提供し、BEC 型の超伝導に関する今後の研究の橋頭堡を与えたものである。この成果は、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待され、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。