

博士論文（要約）

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)

中川 裕治

1. Introduction

フェルミ粒子の凝縮は量子力学的な効果がマクロなスケールで顕現する劇的な物理現象である。フェルミ粒子が電子である場合には、それは超伝導として知られており、転移温度以下で電気抵抗の消失や完全反磁性（マイスナー効果）が観測される。他にも宇宙における中性子星や、実験室中でレーザートラップされたアルカリ原子気体においてフェルミ粒子の超流動が現れることが知られている。このようにフェルミ粒子の凝縮は種々の系の背景にある物理現象である。

フェルミ粒子系はその密度と相互作用の強さによって記述され、2つの極限が存在する。1つは高密度・弱結合の Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 極限であり、BCS 理論は従来型の超伝導を説明する理論として有名である。BCS 極限ではフェルミ粒子がペアを組むと同時に超流動状態への相転移を起こす。もう1つは低密度・強結合の Bose-Einstein 凝縮 (BEC) 極限である。フェルミ粒子がペアを組むのは同様であるが、すぐには超流動状態とならず、さらに低温で BEC による相転移が現れる。

BCS 極限と BEC 極限はそれらのクロスオーバー領域によってスムーズにつながっていると考えられており、そのような BCS-BEC クロスオーバー現象を追究することはフェルミ粒子系の統一的な理解に向けて重要な課題となっている。これまで冷却原子気体において BEC 極限からクロスオーバー領域に至るまでの研究が成されてきたが、BCS 極限にまで到達することは困難である。

一方で多くの超伝導体は BCS 極限に存在するため、BCS 極限からの研究には超伝導体が適していると考えられている。特に低キャリア密度超伝導体は BCS-BEC クロスオーバーを達成するための候補物質として挙げられる。しかし十分な低キャリア密度を持った超伝導体はほとんど報告されていない。

本博士論文で研究対象としたのは、層状窒化物 $MNCl$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) である。特に $ZrNCl$ を中心に実験を行っている。インターカレーションによって誘起される層状窒化物の超伝導は、非従来型超伝導の1つに分類されているが、先行研究では多結晶試料における実験に限られていた。ドーピング領域を減らすにつれて転移温度が上昇する振る舞いは BCS-BEC クロスオーバーの研究に適しているものの、最終的には乱れによって絶縁化しており、低キャリア密度極限での超伝導特性は未解明であった。

層状窒化物における低キャリア領域を追究するため、本研究ではイオンゲート法を用いた。試料に電解液を滴下し、ゲート電圧によって液中のイオンをインターカレーションさせる手法である。単結晶における測定が可能で、キャリア数を電圧によって制御できるという利点がある。

本博士論文では、BCS-BEC クロスオーバーを低キャリア密度超伝導体において実現し、その相図を構築することを目的に研究を行った。層状窒化物が適した物質であると考え、これまで実現されていなかった低キャリア密度極限の研究にイオンゲート法を用いて取り組んだ。

2. Experimental

テープを用いた剥離法（スコッチテープ法）を用いて、粉末状の層状窒化物から単結晶試料を取り出した。電子線リソグラフィ技術によって電極を作製し、イオンゲートに用いる電解液を滴下する。レジストを用いたカバーなど、本研究目的に合わせてデバイス構造を最適化した。

イオンゲート法によってドーピングされた試料において、電気輸送特性、トンネル分光スペクトルを測定した。後者においては、ショットキー障壁をトンネル障壁として用いている。

3. Ion-gate control of layered nitrides

層状窒化物の母物質は半導体であるが、イオンゲート法によるアルカリ原子のインターカレーションによって金属的な伝導と超伝導転移を観測した。多結晶では実現されていなかった低ドーピング領域の測定にも成功し、より高い転移温度を示すことを発見した。ZrNCl における転移温度のピークは 1%程ドーピングされた領域の 19.0 K である。他の低キャリア密度超伝導体と比較して、10 倍以上の転移温度を持つことが明らかになった。

さらに、単結晶であることを活かした異方性の正確な測定、超伝導揺らぎの解析によって、低ドーピング領域では 2 次元超伝導体として振る舞うことを示した。一方で高ドーピング領域での超伝導は 3 次元的存在である。フェルミ面の広がりに伴って層間のコヒーレンスが変化し、次元性のクロスオーバーという特異な振る舞いを生み出していると考えられる。

ここで得られた転移温度やコヒーレンス長は、低キャリア領域における 2 次元 BCS-BEC クロスオーバーを示唆する結果となっている。

4. BCS-BEC crossover in ion-gated 2D superconductors

トンネル分光測定により超伝導ギャップを測定することで、低キャリア領域において超伝導ギャップ Δ とフェルミエネルギー E_F の比 (Δ/E_F) が 0.3 に到達していることを確認した。これは 2 次元 BCS-BEC クロスオーバー領域にあることを定量的に示す結果である。一方で、高ドーピング領域は BCS 極限にあり、超伝導ギャップと転移温度の比は BCS 理論における値とよく一致している。

トンネルスペクトルの温度依存性を調べることで、低ドーピング極限における BCS-BEC クロスオーバー領域では擬ギャップ相が発達していることを確認した。高ドーピング領域における BCS 極限では擬ギャップ相はほとんど見られない。このような振る舞いを系統的に調べることで、BCS-BEC クロスオーバーの相図を構築した。BCS 極限から離れるに従って擬ギャップ相が広がると同時に、 Δ/E_F が 0.3 となる領域で T_c/T_F が 0.125 で飽和する。この結果は、理論によって示されていた相図と定量的・定性的によく一致している。

5. Conclusions and future perspective

本博士論文では、層状窒化物の低キャリア密度極限における超伝導を実現し、それがBCS-BECクロスオーバー領域にある2次元超伝導であることを実証した。これは高キャリア密度領域におけるBCS極限から連続的に推移するものであり、BCS-BECクロスオーバーの相図を構築することに成功した。BCS-BECクロスオーバーは固体中の電子に限らず、フェルミ粒子系に共通の物理現象である。本研究の成果は、フェルミ粒子の凝縮現象の統一的な理解に貢献したものである。

層状窒化物は超伝導以外の秩序相を持たず、母物質は半導体である。これまで候補と目されていた物質と異なり、電子相同士の競合を考慮する必要が無い。BCS-BECクロスオーバーを追究する物質として理想的な物質であることを示した。