

## 論文の内容の要旨

論文題目 Study on Electric-Field-Induced 2D Superconductivity  
(電界誘起2次元超伝導の研究)

氏名 齋藤 優

### 1. 背景と目的

超伝導体はリニアモーターカーや核磁気共鳴画像法などに用いられる先端的な材料として、世界中で基礎・応用の両面から研究が盛んに行われている。特に近年の超伝導エレクトロニクス的发展、さらにはその集積化の流れに伴い、超伝導薄膜すなわち2次元超伝導の研究の重要性が増している。2次元超伝導の研究は1930年代から続いているが、そのほとんどがグラニューカーかアモルファスなど乱れの多い構造だった。そのため1990年代までは乱れの多い系での量子相転移や結晶構造には起因しない物性の研究が行われてきた。こうした背景から、乱れの少ない理想的な2次元超伝導体が本来持つ性質を明らかにすることは21世紀の固体物理学の学術的な中心的課題の一つであり、かつ超伝導ナノエレクトロニクスへの応用へ向けた急務となっている。近年の製膜技術の向上により、こうした課題を克服するための高結晶性2次元超伝導体が様々な形態で実現されつつある。

その1つに電界誘起2次元超伝導がある。これは絶縁層にイオン液体という特殊な電解質溶液を用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) という構造を用いることで単結晶表面にキャリアを蓄積し、乱れの少ない理想的な2次元電子系を形成し、さらに極低温まで冷却することで実現する超伝導である。しかし、発見から数年が経てもその物性の大部分は明らかになっていなかった。

本博士論文では、電界誘起2次元超伝導の基礎物性を明らかにし、さらに2次元超伝導体の長年の歴史で未解明だった高結晶性2次元超伝導体の本質的な性質を解明するために、その量子状態と結晶構造反転対称性の破れに由来する物性を開拓することを目的として研究を行った。

## 2. 実験手法

測定物質は層状物質である塩化窒化ジルコニウム ( $\text{ZrNCl}$ ) と二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) の単結晶を市販のテープを用いた機械的剥離法によって劈開し、厚さ数ナノメートル、大きさ数十マイクロメートルのフレークを作製する。その後、電子ビーム描画装置及び蒸着装置を用いて、フレークにソース・ドレイン電極及び四端子測定用の電圧端子を付けたナノデバイスを作製し、最後にイオン液体を載せてEDLT構造を作製する。このEDLT構造にしたサンプルを物理特性測定装置に入れ、ロックインアンプと組み合わせ、独自の測定系を構築することでその電気抵抗の温度依存性と磁場依存性、角度依存性を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 電界誘起による高結晶性2次元超伝導体の量子相転移

まず $\text{ZrNCl}$ 表面キャリアを蓄積し、低温まで冷却することで転移温度が約15Kの超伝導状態を実現し、磁場を印加してその2次元性を確認した。具体的には上部臨界磁場の角度依存性を測定することで、磁場が面に平行な方向に対して印加する時に臨界磁場の角度依存性がカスプ上になることを実証した。これは、異方的な3次元超伝導体のものとは全く異なる振る舞いで $\text{ZrNCl}$ における電界誘起超伝導が典型的な2次元超伝導体であることを示している。さらに、面内方向の上部臨界磁場の温度依存性を測定することで実効的な超伝導領域が表面から1.8ナノメートル程度(約2層分)であることを発見した。

次に超伝導状態の面直方向に磁場を印加して、電気抵抗の変化とその温度依存性を測定することで次の2点を実験的に明らかにした。

I) 微弱な磁場下で極低温まで量子金属状態になること。

II) 量子金属・弱局在金属転移近傍で、超伝導アイランドがrare regionとして存在している量子Griffiths状態になること。

I)に関しては、電気抵抗-温度特性をアレニウスプロットすると、集団的な熱活性型磁束クリープモデルでは説明できない極低温での抵抗の飽和が観測された。この抵抗の飽和は上部臨界磁場2テスラの1/40の0.05テスラという非常に小さい磁場が印加された状態でも観測された。この結果は、磁束の量子トンネリングのモデル(量子クリープ)でよく説明でき、極低温まで散逸が発生していることを示唆している。すなわち、ピンング力が極めて小さい高結晶性の2次元超伝導体での有限の面直磁場下における基底状態

は、量子金属状態であることを示している。

II)に関しては、さらに強い面直磁場を印加し、量子金属から弱局在金属への転移を調べた結果、従来型の2次元超伝導体のように電気抵抗-磁場のカーブが1点で交わることはなく、多数の交点で交わっていることを発見した。これは全温度領域ではスケーリング解析できず、従来型のユニバーサルクラスに分類する方法は適用できないことを示している。そこで狭い温度領域に分けてスケーリング解析を行うことで、低温・高磁場に向けて動的臨界指数 $z$ が発散的に増大していることを発見した。これは量子揺らぎとdisorderのrandomnessに起因する超伝導アイランドがrare regionとして存在する量子Griffiths状態の存在を示唆している。

これら2つの新奇な量子状態とそのクロスオーバーはMoS<sub>2</sub>電界誘起超伝導にも同様に観測され、ピンギの小さい高結晶性2次元超伝導体の普遍的な量子状態であると考えられる。さらに、これらの結果をもとに高結晶性2次元超伝導体の磁場温度相図を構築した。

### 3. 2. MoS<sub>2</sub>電界誘起超伝導におけるspin-valley lockingによる上部臨界磁場の増強

反転対称性の破れた超伝導体は、これまでエキゾチックな性質が期待されてきたが、従来の研究は3次元の重い電子系という物質群を対象に中心的に行われてきた一方、反転対称性の破れた2次元超伝導体の研究は、これまで結晶性の低さゆえ皆無であった。しかし、本研究で用いる電界誘起超伝導は結晶性が極めて高い2次元超伝導であるため、反転対称性の破れた2次元超伝導体の物性に初めてアプローチすることができる。特に、MoS<sub>2</sub>はスピン軌道相互作用が比較的大きく、またその単層構造で3回対称性を持つために面内においてミラー対称性が破れている。これによって、重い電子系で中心的に研究されてきたRashba型スピン軌道相互作用とは全く異なるZeeman型スピン軌道相互作用に起因するエキゾチックな超伝導現象が期待できる。

最大55テスラを印加できる非破壊型パルスマグネットを用いて、MoS<sub>2</sub>電界誘起2次元超伝導体の上部臨界磁場の角度依存性及び温度依存性の測定を行った。この実験で1.5ケルビンにおいて52テスラ程度の面内上部臨界磁場を観測した。面内磁場では軌道効果が無視できることを考えると、この面内上部臨界磁場の値は、通常のパウリ限界の約4倍に相当する。また、面内上部臨界磁場の温度依存性は、第一原理計算により求めたバンド構造を基にZeeman型スピン軌道相互作用を取り入れたパウリ限界の数値計算の結果とも半定量的に一致している。これらの結果は、MoS<sub>2</sub>電界誘起2次元超伝導における増強された上部臨界磁場は、面内の結晶構造のミラー対称性の破れとZeeman型スピン軌道相互作用に起因する面直方向の内部有効磁場によって、K/K'バレー間でのCooper対が面直方向にロックされ、超伝導が外部の面内磁場に対して極めて安定化していることを示唆している。

### 3. 3. 3回対称性を持つ2次元超伝導体MoS<sub>2</sub>における非相反伝導現象

空間反転対称性と時間反転対称性が破れた状態で起こる、電流を流す向きによって電気抵抗値が変わる非相反伝導現象は反転対称性の破れた物質に普遍的な輸送現象と考えられており、これまで様々な構造で観測されている一方、反転対称性の破れた超伝導体ではほぼ観測例がなかった。MoS<sub>2</sub>での電界誘起超伝導は3回対称性を持つ単層で超伝導が誘起しているため、極めて珍しい3回対称性の2次元超伝導が実現しており、超伝導状態の非相反伝導現象を調べるための格好の舞台である。

MoS<sub>2</sub>電界誘起2次元超伝導体において、抵抗の倍周波AC測定を行うことで3回対称性を反映した非相反伝導現象を観測した。非相反伝導に由来する倍周波電圧は、ゼロ抵抗状態ではゼロで、面直磁場がかかった状態でのvortex-flow領域と超伝導ゆらぎ領域において明瞭に観測することができたが、その一方、完全に超伝導状態が消えた常伝導状態では観測できなかった。この結果は非相反性の大きさが超伝導/常伝導状態のエネルギースケールの逆数の3乗に比例するという理論計算の結果と半定量的に一致する。また、3回対称性の選択則を反映する結果、すなわちジグザグ方向、アームチェア方向それぞれの電流に対しジグザグ方向のみ非相反電圧が観測された。この系での非相反伝導の起源として、超伝導ゆらぎ領域においてはフェルミ面でのtrigonal warpingの効果と面直磁場印加により生まれるKとK'バレーのスピンスplitの非等価性によりパラ伝導度の整流性、vortex flow領域においては微視的な結晶構造の3回対称ポテンシャルを三角形に歪んだvortexが直接受けることが考えられる。これらの結果は、3回対称性を持つ2次元超伝導体における普遍的な非線形応答であると考えられる。

## 4. 総括

本博士論文では、まずZrNClとMoS<sub>2</sub>における電界誘起2次元超伝導の面直磁場下における量子状態を明らかにした。具体的には、ピンギが弱いことに起因する量子金属状態、disorderのrandomnessに起因する量子Griffiths状態である。これらは量子ゆらぎと高結晶性という共通の性質によって起こる量子状態であり、高結晶性2次元超伝導体の磁場温度相図を確立した。

さらに、面内の空間反転対称性が破れたMoS<sub>2</sub>における電界誘起2次元超伝導においてZeeman型スピンスplit軌道相互作用に起因する面内上部臨界磁場の異常な増強、及びvortex-flow領域・超伝導ゆらぎ領域においてMoS<sub>2</sub>単層構造に由来する3回対称性に由来する非相反伝導現象を観測した。これらの結果は、結晶性が極めて高い電界誘起2次元超伝導体を使うことで反転対称性の破れた2次元超伝導体の物性に初めてアプローチすることで得られた結果である。

総じて、本博士論文での研究成果は、電界誘起2次元超伝導の基礎物性の解明の点から顕著な結果であるだけでなく、新たに高結晶性2次元超伝導の学理を構築する上でも重要な結果である。