

論文の内容の要旨

論文題目

異方的ギャップを有する超伝導体における低エネルギー励起に関する研究
(Investigation on low-energy excitations in superconductors with gap anisotropy)

氏名 竹中 崇了

超伝導現象は物質が見せる最も劇的な現象の 1 つであり、微視的には 2 個の電子が対を作り、ボーズ・アインシュタイン凝縮に似た量子凝縮を起こすことによって生じる。この際 Fermi 面における準粒子励起スペクトルに超伝導ギャップと呼ばれるエネルギーギャップ Δ が生じ、その波数依存性を表す超伝導ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ は超伝導ギャップ方程式を通じて超伝導電子対の対形成相互作用と密接な関係にある。超伝導の標準理論である BCS 理論では超伝導電子対形成は電子-格子相互作用に基づくと考えられ、等方的な超伝導ギャップ構造を取る。一方で、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体などをはじめとする非従来型超伝導体では、電子-格子相互作用以外の電子相関に基づく対形成機構が支配的であると考えられており、この場合には異方的な超伝導ギャップ構造が実現する。そのため超伝導ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ の構造は、超伝導体の特性を議論する上で欠かすことのできない重要な情報であり、実験的には超伝導準粒子の低エネルギー励起構造を観測することで決定される。

本論文では異方的構造を有する様々な新奇超伝導体において、超伝導体の最も基礎的な物理量である磁場侵入長を極低温領域まで精密測定することで、超伝導準粒子の低エネルギー励起構造の観測、さらには超伝導ギャップ構造の決定を行った一連の研究について論じている。具体的には以下の 2 つのテーマを中心に扱う。

- (1) ドープされたトポロジカル絶縁体 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$
- (2) 配位高分子 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$

(1) ドープされたトポロジカル絶縁体 $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($M = \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Nb}$) は $T_c \sim 3 \text{ K}$ で超伝導転移を示し、母物質 Bi_2Se_3 と同じくディラック型の分散構造を持つ表面状態を有することからトポロジカル超伝導の候補物質と期待されている。また最近では、バルクにおいて超伝導状態で各種熱力学量や伝導特性の面内磁場角度依存性が 2 回対称性を示すことが報告され、超伝導ギャップ関数の回転対称性が結晶の回転対称性を破る「ネマティック超伝導」として注目されている。 $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導ギャップ対称性に関する理論モデルによれば、 Bi_2Se_3 の

結晶構造から許される Δ_1 から Δ_4 の4種類の構造のうち、 Δ_2 から Δ_4 では非自明なトポロジカル数を持つ奇パリティ超伝導状態が実現するとされる。中でも E_u の既約表現に属する Δ_4 状態でのみ超伝導ギャップ関数が2回対称構造を示すことから、 $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で観測される回転対称性を破った超伝導状態とトポロジカル超伝導状態の関連は興味深いテーマである。

またトポロジカル超伝導が実現しうるか否かを判定する上では、ノード（超伝導ギャップがゼロとなる波数）の有無を含めた超伝導ギャップ構造やそのFermi面形状依存性が鍵となるが、これらについての詳細な報告はこれまでにない。 $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のギャップ対称性の決定はバルク測定からトポロジカル超伝導の可能性を判別する上で重要な問題である。

本研究では $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の中でも $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に注目し、キャリア数の異なる複数の試料に対して磁場侵入長測定を行った。キャリア数はHall係数測定から評価され、 $T = 10\text{ K}$ で $n \sim 2.0 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ から $12.0 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ の幅広い値を持つ。磁場侵入長の低温での振る舞いは、試料のキャリア数によらず $0.1 T_c$ 以上の温度領域では $\sim T$ から $\sim T^2$ の強い温度依存性を見せる一方で、それ以下の温度領域で温度依存性は急速に抑制され、べき関数を用いて解析した際のべきは $n > 3$ となる。これはいずれの試料でもノードのない、ギャップの極小を有する異方的フルギャップ構造が実現していることを意味し、 Δ_4 状態と矛盾しない。

加えて本研究では、不純物散乱に対する低エネルギー励起構造の変化を詳細に調べた。 d 波型超伝導体をはじめとするギャップ関数に符号反転を有する多くの非従来型超伝導体では、不純物散乱によってゼロエネルギー近傍に状態密度が出現し、極低温での物理量の温度依存性に大きな変更が加わる。 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に対して電子線照射によって系統的に点欠陥を導入し、それぞれの照射量で磁場侵入長測定を行ったところ、 T_c は照射量に対して単調に抑制される一方で低温での磁場侵入長の温度依存性が全く変更を受けないことを見出した。理論研究からは Δ_4 状態の場合にのみ低エネルギー励起が不純物散乱に対して安定に振る舞うと指摘されており、以上の実験結果は $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ が Δ_4 状態を取る、フルギャップの奇パリティ超伝導であることを明確に支持する。

以上のバルクでの実験結果を踏まえ、 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ におけるトポロジカル超伝導の可能性について検討する。トポロジカル超伝導が実現する要件として、フルギャップ構造が実現している場合には、(a)奇パリティ超伝導状態を取る (b)Fermi面が奇数個のTime Reversal Invariant Momentaを内包するの2つが挙げられる。本研究で奇パリティ超伝導体特有の振る舞いが観測されたことから(a)の条件は満たされる。問題となるのが(b)の条件であり、キャリア数とFermi面形状の対応が $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ と同じである場合、 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ でもキャリア数の増大に伴って3次元的Fermi面から2次元的Fermi面への一種のLifshitz転移が生じる。そのため低キャリア試料では3次元トポロジカル超伝導体の要件を満たす一方で、高キャリア試料ではその要件は満たされていない。高キャリア試料がトポロジカルに自明な超伝導体なのか、2次元トポロジカル超伝導体が積層したものなのかは現時点では明らかではな

く、この判別は本研究の範疇を超える。今後表面敏感な測定で詳細に検討されることが望まれる。

(2)配位高分子 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ は配位高分子の中でも金属有機構造体(MOF)にも分類される物質であり、2次元的に連続したナノシート構造が積層した構造を取る。多くの配位高分子やMOFは絶縁体かつ磁気秩序を持たないため、凝縮系物理学の分野で注目されることは少ないが、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ はMOFの中でも極めて高い電気伝導度を示し、2017年には $T_c \sim 0.25$ Kで超伝導を示すことが報告された、配位高分子初の超伝導体である。 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ が超伝導を示すことは理論計算からも指摘されているが、有限の転移温度がBCS理論の枠組みで示されるため、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ が従来型超伝導である可能性も否めない。一方でCu原子がカゴメ格子の頂点に位置しており、先行研究における磁気測定からは Cu^{2+} 由来と考えられる磁気モーメントが観測されており、この観点からはスピン相関に由来する非従来型超伝導の可能性も否定できない。そのため実験的に低エネルギー励起構造を観測し、超伝導が従来型か否かを判定することが求められる。

本研究では、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ がBCS型超伝導体で期待される振る舞いとは異なる磁場侵入長の温度依存性を見せ、 $0.25 T_c$ 以下の温度領域でも準線形の変化を示す、非従来型の低エネルギー励起構造を有することを示唆する結果を得た。さらに本研究では $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ の光学測定を行い、反射率スペクトルから決定されるプラズマ周波数 $\omega_p = \sqrt{e^2 n / \epsilon_0 m^*}$ の値からフェルミ温度 T_F の見積もりを行ったところ、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ の T_c と T_F の関係が、他の非従来型超伝導体に共通の比に近い値を取ることを見出した。これらの実験結果は、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ が非従来型超伝導体であることを強く示唆する結果である。

また本論文では、以上の2つのテーマの他にも重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 における精密磁場侵入長測定の結果についても論じている。 URu_2Si_2 は17.5 Kで「隠れた秩序」と呼ばれる起源不明の秩序相への二次相転移を示し、さらに低温で $T_c \sim 1.4$ Kの超伝導転移を示す。この超伝導状態は従来型とは明確に異なることが多くの実験で明らかにされており、時間反転対称性の破れた超伝導状態が示唆されることからカイラル超伝導が実現していると考えられており、その超伝導ギャップは比熱測定と熱伝導率測定から $\Delta(\mathbf{k}) \propto k_z(k_x \pm ik_y)$ の形で与えられるとされている。一方で超伝導電子密度を直接反映する磁場侵入長の結果は未だ報告されておらず、超伝導ギャップ関数の最終決定に向けて磁場侵入長の精密測定が求められていた。本研究では低エネルギー準粒子励起構造に異方性があり、それが $\Delta(\mathbf{k}) \propto k_z(k_x \pm ik_y)$ の形に対応するものであること、 T_c が低く散乱の効果が強いと考えられる試料では低エネルギー励起構造の概形が変化することを磁場侵入長測定から見出した。これらの実験結果は、この系がカイラルd波超伝導であることを支持する結果である。