

## $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ におけるスピン回転対称性の破れとトポロジカル超伝導

鄭 国慶 / 岡山大学 大学院自然科学研究科 教授 (研究分担 A01)

### 1. はじめに：トポロジカル超伝導とマヨナラ励起

トポロジカル絶縁体と類似で、超伝導状態を記述する波動関数がトポロジカルに非自明な超伝導体はトポロジカル超伝導体と分類されます。その候補となるバルクの物質群は、(1) 空間反転対称性が破れた超伝導体<sup>1)</sup>、(2) 時間反転対称性が破れた超伝導体、(3) 奇パリティを有する超伝導体、などです。トポロジカル超伝導体の渦糸中心やエッジ（端）に現れるマヨナラ励起（ゼロエネルギーモード）はトポロジカル量子計算への応用が期待され、近年特に注目を集めています。

(1) に属する物質として  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  などがあり、(2) に属する物質として  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  が有名です。また、 $s$  波超伝導体とトポロジカル絶縁体や強磁性体との接合で誘起される超伝導がトポロジカル性を有するという理論提案があり、実験もいくつか報告されています。本稿では、私たちがスピン回転対称性の破れを発見したことによって、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  が (3) に属する超伝導体であると証明したことについて述べます。なお、スピン回転対称性の破れを実験的に観測したのはすべての超伝導体を通じて初めてのことです<sup>2)</sup>。

### 2. トポロジカル絶縁体へのキャリアドーピング： $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導

図 1 に  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の結晶構造を示します。赤の枠で囲った五層 (quintuple layer, QL) が基本ユニットで、六方対称性を有します。絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ではスピン軌道相互作用が強くバンドの反転が起ったために、価電子バンドのパリティが負となり、そのトポロジカル不変数がゼロではありません<sup>3)</sup>。実際、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ではトポロジカル絶縁体として期待されるエッジ状態が観測されています<sup>4)</sup>。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の QL の間に Cu をインターカレート（挿入）すると超伝導が発現し、その転移温度  $T_c$  は最高で 3.8K に達します<sup>5)</sup>。

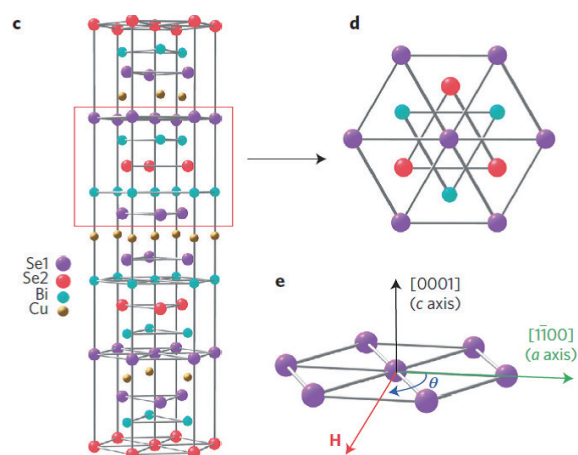


図 1： $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の結晶構造図。H は印加磁場。

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導が報告されるやいなや、Fu と Berg がこの超伝導が非従来型でトポロジカルである可能性が高いとする理論を提案しました<sup>6)</sup>。一方、トポロジカル絶縁体同様、バルク・エッジ対応を利用して、エッジ状態をとらえようとする実験もいくつか報告されました<sup>7,8,9)</sup>。点接触トンネル分光の実験では Sasaki らがトンネルスペクトルにおいてゼロバイスピークを観測したのに対して<sup>7)</sup>、Peng らは観測しませんでした<sup>8)</sup>。また、走査型トンネル分光の測定は BCS 的な超伝導ギャップを報告しています<sup>9)</sup>。このように、表面に敏感な実験手段からは相矛盾した結果が得られ、エッジ状態の有無からバルクのギャップを推測するのは困難でした。

そこで、私たちはバルクの性質を測定できる  $^{77}\text{Se}$  の核磁気共鳴 (NMR) の実験を始めました。上部臨界磁場が低いために、測定は低磁場（面に平行の場合は約 0.7T、面に垂直の場合は約 0.3T）で行うことを余儀なくされましたが、表面から 0.5mm 以上の深さまで核スピンを見ることができ、バルクの性質をとらえることに成功しました。図 1 が示すように、Se には結晶学的に異なるサイトが二つあります。以下に示すデータはすべて QL の再外側にある Se1 サイトに関するものです<sup>2)</sup>。

### 3. $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ におけるスピン回転反対称の破れとスピン三重項超伝導

図2に $^{77}\text{Se}$ -NMRによるナイトシフトの角度及び温度依存性を示します。左パネルは磁場を面に平行(c軸に垂直)に印加した場合、右パネルは磁場を面に垂直(c軸に平行)に印加した場合の結果です。 $\theta$ は面内で磁場Hとラウエで決めた結晶軸との角度です。ナイトシフトはスピンの磁化率に比例する部分 $K_s$ と電子の軌道磁化率による部分 $K_o$ との和からなります。図には絶縁体 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のNMRスペクトルから決めた各方向の $K_o$ の位置を矢印で示しました<sup>2)</sup>。

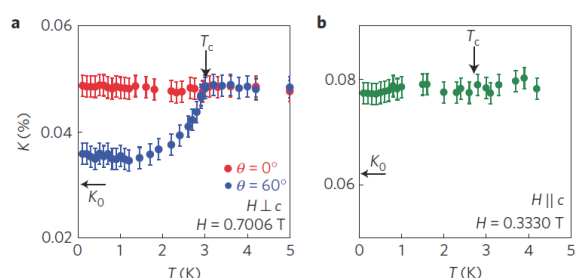


図2：各方向における $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のナイトシフトの温度依存性。 $K_o$ は軌道磁化率による寄与。

特筆すべきは、ナイトシフトの温度変化が強い方向依存性を示していることです。特に、面内の異方性は驚きでした。あらかじめ決めたあるa軸に平行に磁場をかける( $H//a$ )と、 $H//c$ 軸と同様にナイトシフトが減少しませんが、そこから磁場を60度回転させると、 $T_c$ 以下でナイトシフトが急激に減少します。

図3に1.4Kにおけるナイトシフト減少の詳しい角度依存性を示します。面内で磁場を一周(360度)回転させると、180度隔てた二つのdip(谷)が現れます。すなわち、3回対称性をもつ結晶構造に対して、2回対称性が創発したのです。前述したように、ナイトシフトはスピン磁化率に比例する量なので、これはスピン回転反対称性が $T_c$ 以下で自発的に破れたことを意味します。これらの結果から、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ はスピン三重項超伝導体であることが結論されます。また、スピン三重項超伝導を記述するdベクトルという物理量は3つある等価なa軸のうちの一つの方にピン止めされていることがわかります。なお、良く知られているように、スピン一重項超伝導の場合は、すべての方向においてナイトシフト(スピン磁化率)が $T_c$ 以下で減少します。

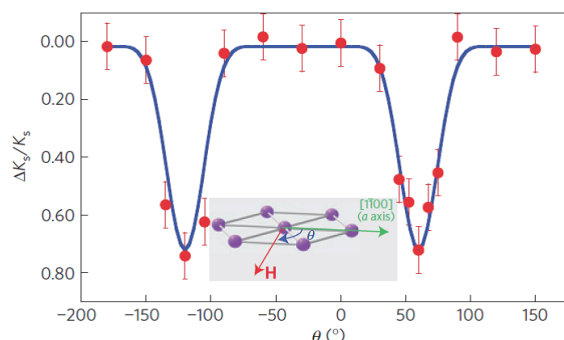


図3：1.4Kにおけるナイトシフト減少の角度依存性。

### 4. $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ におけるネマティック秩序とトポロジカル超伝導

以上の結果は紆余屈折を経て論文として出版されたのは2016年のことですが、データの主要部分は2014年の時点です。すでに国内の研究会や学会で公表していました。2014年初夏に名古屋大学での研究会で筆者が話した内容は、すぐにL.Fu氏にも伝わりました。彼は早速論文を書き私たちが観測したナイトシフトの異方性をunpublished dataとして紹介し、「ネマティック秩序」(nematic order)という言葉で実験結果を説明しました。また、FuとBerg論文<sup>6)</sup>で行った当初の提案を修正しました<sup>10)</sup>。それがきっかけで、最近では「ネマティック超伝導」という言葉も多用されるようになりました<sup>11,12)</sup>。

因みに、FuとBergの論文では4つの超伝導状態が提案されており、そのうちの $\Delta_2$ が最も実現しやすいと結論されていました<sup>6)</sup>。しかし、実際はむしろ $\Delta_4$ という状態から期待されるスピン磁化率<sup>13)</sup>が上で述べたナイトシフトの結果と最も合致することがわかりました。

さて、空間反転対称性がある超伝導体がトポロジカルになるためには以下の条件(クライテリア)を満たさなければなりません。(a) 超伝導波動関数のパリティが奇であること、(b) フェルミ面が内含する時間反転対称な点が奇数個あること。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に空間反転対称性が保たれているので、スピン三重項から超伝導波動関数が奇パリティであることがわかります。また、フェルミ面が内含する時間反転対称な点は1個(ガンマ点)のみです。したがって、上の二つの条件が満たされており、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ はトポロジカル超伝導体であると結論されます。

## TOPICS

### 5. まとめと展望

本稿では、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導状態において初めてスピン回転対称性の破れを発見したことを紹介し、この系が時間反転対称性を有するトポロジカル超伝導体であることを示しましたが、まだいくつかの課題が残されています。

最近、 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  や  $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  でも 3 K 付近で超伝導を示すことが発見されたので<sup>[14,15]</sup>、ドーパントとして特に Cu を必要とするわけではないと言えるかもしれません。しかし、結晶構造における Cu(Sr,Nb) の正確な位置を今後明らかにしなければなりません。また、ギャップ構造や  $d$  ベクトルをピン止めする機構の解明、エッジ状態の観測など、多くの課題が残っています。

謝辞：本稿は俣野和明、前田賢輝（以上岡山大学）、安藤陽一（現ケルン大学）、瀬川耕司（現京都産業大学）、M. Kriener（現理研）諸氏との共同研究の成果に基づいています。また、佐藤昌利、田仲由喜夫、山影相、三宅和正、前野悦輝、L. Fu, J. A. Sauls、米澤進吾諸氏より多くの議論をいただきました。ここに深く感謝します。

- [1] 鄭 国慶：新学術領域研究「対称性の破れた凝縮系におけるトポロジカル量子現象」Newsletter **5**, 20 (2015).
- [2] K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, and G. -q. Zheng, Nat. Phys. **12**, 852 (2016).
- [3] H.J. Zhang et al, Nat. Phys. **5**, 438 (2009).
- [4] Y. Xia, et al. Nature Phys. **5**, 398\_402 (2009).
- [5] Y.S. Hor et al, Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 (2010).
- [6] L. Fu, and E. Berg, Phys. Rev. Lett. **105**, 097001 (2010).
- [7] S. Sasaki et al, Phys. Rev. Lett. **107**, 217001 (2011).
- [8] H.B. Peng et al, Phys. Rev. B **88**, 024515 (2013).
- [9] N. Levy, et al. Phys. Rev. Lett. **110**, 117001 (2013).
- [10] L. Fu, Phys. Rev. B **90**, 100509(R) (2014).
- [11] S. Yonezawa et al, Nat. Phys. **13**, 123 (2017).
- [12] J. Shen et al, npj Quantum Materials **2**, 59 (2017).
- [13] T. Hashimoto et al. J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 044704 (2013).
- [14] Z. Liu et al, J. Am. Chem. Soc. **137**, 10512 (2015).
- [15] T. Asaba et al, Phys Rev. X **7**, 011009 (2017).

### 著者紹介



ていこくけい  
ZHENG Guo-qing  
ツエン グォーチン

1990年3月大阪大学博士課程修了。大阪大学助手、助教授を経て、2004年4月より現職。専門は核磁気共鳴法を用いた超伝導や強い電子相関に起因する物理現象の研究。