

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 28 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740273

研究課題名(和文)トポロジカル超伝導体の核磁気共鳴研究

研究課題名(英文)NMR study of topological superconductor

研究代表者

岩瀬 文達 (Iwase, Fumitatsu)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・協力研究員

研究者番号：30512868

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：トポロジカル超伝導体の最有力候補物質である $Cu_xBi_2Se_3$ について、 $^{63}Cu$ 、 $^{209}Bi$ 、 $^{77}Se$ のNMR信号を発見し、すべての核種についてのNMRを可能とした。超伝導の伝導性は $Bi_2Se_3$ 層が担っていることを示した。強いスピン起動相互作用を持つ新規超伝導体 $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$ において、 $^{125}Te$  NMRから超伝導転移を観測することに成功した。有機超伝導体である混晶系 $Et_2Me_2As_{1-x}Sbx[Pd(dmit)_2]_2$ に着目し、量子スピン液体に隣接する超伝導のふるまいを圧力下実験によって明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A strong candidate of topological superconductor  $Cu_xBi_2Se_3$  was studied by NMR.  $^{63}Cu$ ,  $^{209}Bi$ ,  $^{77}Se$  NMR signals were found. The NMR study indicates that the  $Bi_2Se_3$  layer is the conducting layer.  $^{125}Te$  NMR study revealed a superconducting transition in a new superconducting material  $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$ , which has strong spin-orbit coupling. Next, a superconductivity near a quantum spin liquid phase was focused. The superconductivity was successfully observed by resistivity measurement under pressure in organic mixed crystals  $Et_2Me_2As_{1-x}Sbx[Pd(dmit)_2]_2$ .

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 物性II

キーワード：トポロジカル超伝導 核磁気共鳴 量子スピン液体

### 1. 研究開始当初の背景

トポロジカル絶縁体と呼ばれる物質群が、全く新しい物理の宝庫として大きな注目を集めている。トポロジカル絶縁体は、バルクが非磁性バンド絶縁体となっている一方で、表面状態はギャップレス(金属)となる性質がある。価電子帯と伝導帯のエネルギーバンドが反転しており、通常の絶縁体とは本質的に(トポロジ的に)異なる特徴を持つ。その結果、表面状態はトポロジで保護されており、非磁性不純物に対して強いといったデバイスなどへの応用上の期待も高まっている。これらの起源は強いスピン-軌道相互作用であり、その結果、様々な興味深い現象が起きることが理論的に提唱されている。近年  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  といった物質において、トポロジカル絶縁体の特徴である独立した表面バンドと、反転したバルクバンドが角度分解光電子分光(ARPES)によって観測され、実験的研究における大きな転換点となった。表面状態は点でディラック・コーンの線形分散を形成し、グラフェンの二次元平面内と同様に、質量ゼロの粒子が散乱を受けずに動くことができる。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に Cu をドーブした物質  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  において低温で超伝導が現れることがごく最近報告された。 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  において、超伝導転移温度  $T_c=3.8$  K 以下で電気抵抗が急激に減少する。Cu ドーブによってトポロジが保たれたままフェルミ面だけが上昇し、バルクの超伝導ギャップが開くことが ARPES によって確認され、トポロジカル超伝導体の有力な候補物質となっている。

### 2. 研究の目的

本研究課題ではトポロジカル超伝導体候補物質について、その特異な電子状態および超伝導発現機構を解明することを目標とする。

### 3. 研究の方法

トポロジカル超伝導体の最有力候補物質  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  を用いて、核磁気緩和率  $1/T_1$  やナイトシフトの温度依存性の測定から、ノーマル状態や超伝導状態の詳細を明らかにする。希釈冷凍機を使った極低温度までの詳細な測定を行う。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  はバンドに単一の線形分散があり、トポロジカル超伝導研究の理想的な物質である。

続いて強いスピン-軌道相互作用を持つ超伝導体  $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$  に着目し、その超伝導性と構造相転移を調べ、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  との比較を行う。BCS 超伝導体や高温超伝導体、鉄系超伝導体などとの違いを明らかにし、トポロジカル超伝導ならではの性質を研究する。

最後に、有機導体における量子スピン液体を示す物質群の圧力下超伝導状態を調べることで、トポロジカル超伝導の普遍的な性質を明らかにし、超伝導発現機構を解明する。この研究を通してトポロジによる新しい

物性を開拓する。

### 4. 研究成果

はじめに、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  について、 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{209}\text{Bi}$ 、 $^{77}\text{Se}$  の NMR 信号を発見し、すべての核種についての NMR を可能とした。続いてノーマル状態における電子状態を明らかにする目的の実験を行った。Cu は、レイヤーを形成している  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  間にインターカレートされているとされているが、 $^{63}\text{Cu}$  NMR 緩和率の温度依存性を詳細に測定した結果、Cu サイト近傍にある電子は絶縁的なふるまいをしており電気伝導に寄与していないことが明らかとなった。つまり、Cu は電子ドナーとしての役割を担っており超伝導に寄与しないことを意味する。続いて  $^{209}\text{Bi}$ 、 $^{77}\text{Se}$  NMR 緩和率を測定したところ、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は金属的であり超伝導が発現する母体となることが明らかになった。またこのことは  $^{77}\text{Se}$  スペクトル幅と緩和率のドーブ量依存性からも明確に示すことができた。一方で単結晶試料を磁場に対して配向させた場合のスペクトルおよび緩和率に違いはほとんどないことから、この物質の次元性は2次元的ではなく3次元的事であることが示唆された。

次に超伝導電子状態を調べる目的で  $^{77}\text{Se}$  NMR 実験を低温で行った。 $^{77}\text{Se}$  NMR スペクトルは比較的シャープであるため解析が容易といった利点がある。まず  $^{77}\text{Se}$  NMR 緩和率を 12 T の高磁場下の実験によって精密な測定を行った結果、系が本質的に分布していることが明らかになった。この事実はバルク・エッジ対応にもとづいて表面とバルクが本質的に異なる電子系を持つトポロジカル超伝導の性質に密接に関連している可能性が高い。

またさらに表面状態を調べる目的で粉末試料の  $^{77}\text{Se}$  NMR を行ったところ緩和率が 2 桁以上減少し、低温でギャップ的な温度依存性を示す結果を得た。この結果もやはり表面状態とバルクの性質が全く異なることを意味している。現在詳細なデータを取得中であり今後モデルとの整合性を検討する必要がある。

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  については採択期間内に超伝導転移が確認できなかったため、新規超伝導体  $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$  の研究に着手した。まずに示すように交流帯磁率  $\chi_{AC}$  から 0.05 T における超伝導転移温度  $T_c$  が 2.4 K と見積もられた。 $T_c$  以下で  $^{125}\text{Te}$  NMR スペクトルの半値幅が急激な増大を示し、NMR による超伝導転移を確認することに成功した。また、 $1/T_1$  は  $T_c$  以下で指数関数的に減少しており、超伝導のギャップはフルギャップ(等方的)であることが明らかである。続いてナイトシフト K の温度依存性について、スペクトルのピーク位置は  $T_c$  以下で変化がない。BCS すなわちスピニングレットの場合と一致しない。BCS ならばナイトシフトの軌道項(K-プロットから 0.028%)に漸近するはずである。K が  $T_c$  まわりで変化しないのは、スピントリプレットの

特徴である。これらの結果から、この物質では奇パリティの超伝導が実現している可能性があることがわかった。この結果は、空間反転対称性が保たれた超伝導がトポロジカル超伝導であるために満たす条件の一つと一致する(注:もともと  $Cu_xBi_2Se_3$  を対象とした理論である)。純良な  $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$  においてはじめてこの条件を満たすことが明らかになり、この原因が強いスピン-軌道相互作用という共通の物理に基づくもので、大変興味深い。

最終年度では、極低温まで磁気秩序が抑制された特異な有機伝導体の研究を行った。この状態は量子スピン液体と呼ばれ、現在精力的に研究されているテーマである。量子スピン液体を示す物質はいくつか知られているが、今回、混晶系  $Et_2Me_2As_{1-x}Sb_x[Pd(dmit)_2]_2$  に着目して研究を行った。この物質基底状態は  $x=0$  において反強磁性、 $x=1$  では電荷秩序となる。そして  $x=0.5$  近傍の中間混晶では量子スピン液体状態が実現することが帯磁率と比熱の実験から示され、非常に重要な物質系であることがわかってきている。そこでこの混晶系の圧力下物性を調べることで量子スピン液体に関する電子物性の理解を深める目的の研究を行った。特に常圧下の基底状態が反強磁性となる物質についてのみ圧力下超伝導状態が現れており、この混晶系でも成り立つのかに着目して研究が行われた。

まず電荷秩序を示す  $x=0.95$  において電気伝導度を測定したところ、電荷秩序転移温度において抵抗の急激な上昇を観測した。そこで転移温度の圧力依存性を調べたところ圧力に対してドーム状のふるまいをしめすことを明らかにした。次にスピン液体を示す  $x=0.75$  と  $0.5$  の圧力依存性を調べた。すると  $x=0.75$  では圧力下で電荷秩序転移を起こすことが明らかとなった。一方  $x=0.5$  では電荷秩序は見られず、モット絶縁体 金属転移が観測された。これは電荷秩序と量子スピン液体状態が非常に拮抗していることを示しており、量子スピン液体状態を明らかにするうえで重要な知見となった。次に  $x=0.1, 0.2, 0.25$  について調べたところ、 $x$  が小さい、すなわち量子スピン液体から離れた物質では良好な超伝導が現れることがわかった。超伝導転移温度は常圧下の反強磁性転移温度との関連が見られ、また残留抵抗との関連が示唆され、量子スピン液体状態の本質がいかなるものかが示される成果が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 11 件)

岩瀬文達、上田康平、崔亨波、山本浩史、加藤礼三、 $Et_2Me_2As_{1-x}Sb_x[Pd(dmit)_2]_2$  混晶系の圧力下輸送現象 II、日本物理学会第 69 回年次大会 @平塚, 2014.3.27-30

侯野和明、山本裕之、上島啓司、岩瀬文達、M. Kriener、瀬川耕司、安藤陽一、鄭国慶、トポロジカル超伝導候補物質  $Cu_xBi_2Se_3$  の NMR 法による研究、日本物理学会第 69 回年次大会 @平塚, 2014.3.27-30

岡利英、岩瀬文達、卞舜生、工藤一貴、野原実、鄭国慶、強いスピン軌道相互作用を持つ超伝導体  $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$  の  $^{125}Te$ -NMR による研究、日本物理学会第 69 回年次大会 @平塚, 2014.3.27-30

岩瀬文達、上田康平、崔亨波、山本浩史、加藤礼三、 $Et_2Me_2As_{1-x}Sb_x[Pd(dmit)_2]_2$  混晶系の圧力下輸送現象、日本物理学会 2013 年秋季大会 @徳島大学, 2013.9.25-28

岩瀬文達、鄭国慶、Y. S. Hor、M. Kriener、瀬川耕司、Z. Ren、安藤陽一、NMR studies on possible topological superconductors  $Cu_xBi_2Se_3$ 、International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials、岡山大学 2012 年 10 月 2 日

岩瀬文達、卞舜生、工藤一貴、野原実、鄭国慶、強いスピン軌道相互作用を持つ超伝導体  $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$  における  $^{125}Te$ -NMR、日本物理学会秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 19 日

岩瀬文達、鄭国慶、Y. S. Hor、M. Kriener、瀬川耕司、Z. Ren、安藤陽一、 $^{77}Se$  NMR Study of Possible Topological Superconductors  $Cu_xBi_2Se_3$ 、International conference on topological quantum phenomena、名古屋大学 2012 年 5 月 16-20 日

岩瀬文達、李政、鄭国慶、M. Kriener、瀬川耕司、Z. Ren、安藤陽一、トポロジカル超伝導体  $Cu_xBi_2Se_3$  の低温電子状態、日本物理学会 2012 年第 67 回年次大会、関西学院大学、2012 年 3 月 26 日

岩瀬文達、鄭国慶、Y. S. Hor、M. Kriener、瀬川耕司、Z. Ren、安藤陽一 (Invited)、NMR study of possible topological superconductors  $Cu_xBi_2Se_3$ 、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 H22-H26 年度「対称性の破れた凝縮系におけるトポロジカル量子現象」第 2 回領域研究会、岡山大学創立 50 周年記念館 多目的ホール、2011 年 12 月 18 日(日)

岩瀬文達、李政、鄭国慶、M. Kriener、瀬川耕司、Z. Ren、安藤陽一、トポロジカル超伝導体  $Cu_xBi_2Se_3$  における常伝導状態: Cu, Bi, Se-NMR、日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学五福キャンパス、2011 年 9 月 23 日

岩瀬文達, 李政, 鄭国慶、トポロジカル超伝導体  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  における Cu-NMR、日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学、2011 年 3 月 28 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩瀬 文達 (IWASE, Fumitatsu)

理化学研究所・加藤分子物性研究室・協力  
研究員

研究者番号：30512868