

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740237

研究課題名(和文)トポロジカル超伝導体  $Cu_xBi_2Se_3$  および新規物質の超伝導ギャップ対称性の解明研究課題名(英文)Elucidation of the symmetry of superconducting gap of topological superconductor  $Cu_xBi_2Se_3$  and other novel materials

研究代表者

佐々木 聡 (Sasaki, Satoshi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00540105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：トポロジカル超伝導研究のプラットフォームとして新規候補物質を探索し、超伝導トポロジカル絶縁体  $Cu_xBi_2Se_3$  と同じ時間反転対称性を持つ二つの新しいトポロジカル超伝導体候補物質を発見した。一つはInドーピング超伝導トポロジカル結晶絶縁体  $Sn_{1-x}In_xTe$  であり、もう一つはトポロジカル絶縁体  $Bi_2Se_3$  と通常のバンド絶縁体  $PbSe$  とのヘテロ構造物質にCuをインターカレートすることで超伝導を発現する  $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$  である。またポイントコンタクト分光と比熱測定結果を合わせ、これらの超伝導ギャップ対称性解明への重要な足がかりを作り、関連研究の進展に大きく貢献した。

研究成果の概要(英文)：Two new superconductors with time-reversal invariance similar to a superconducting topological insulator  $Cu_xBi_2Se_3$  have been discovered: one of them is a superconducting In-doped topological crystalline insulator  $Sn_{1-x}In_xTe$ ; the other is a superconductor  $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$  synthesized by intercalating Cu into a topological insulator heterostructure consisting of  $Bi_2Se_3$  (topological insulator) and  $PbSe$  (ordinary insulator). The point-contact spectroscopy and specific heat measurements allowed us to elucidate the symmetry of the superconducting gaps in these materials. Based on the revealed properties we proposed  $Sn_{1-x}In_xTe$  and  $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$  as candidate materials that can build a platform for the study of topological superconductivity, contributing to the development of the relevant field.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学物性

キーワード：トポロジカル絶縁体ヘテロ構造物質 超伝導トポロジカル結晶絶縁体 超伝導トポロジカル絶縁体

## 1. 研究開始当初の背景

トポロジカル超伝導体は、バルクの超伝導ギャップ内に表面ギャップレスモードを持ち、そこにエキゾチックな準粒子であるマヨラナフェルミオンを有する可能性を秘めている。このマヨラナフェルミオンは、電荷を持たず粒子と反粒子の区別がつかないという特徴を持つ理論的にその存在が予測された準粒子である。ある条件下ではこのマヨラナフェルミオンは非可換統計に従い、かつ非常に安定であることから、デコヒーレンスに強い量子コンピュータ作製に有効なプラットフォームになると期待され、多くの研究者の興味を引いていた。

2008年に外部からの超伝導近接効果によってトポロジカル絶縁体の表面金属状態に超伝導状態が誘起されると、そこに現れる磁束渦にこのマヨラナフェルミオンが束縛されるという可能性が指摘された。それ以降、「トポロジカル絶縁体 + 従来型超伝導体」が実現した系を中心に、マヨラナフェルミオンの探索が精力的に行われるようになった。

その後2010年に電子ドーピングされたトポロジカル絶縁体  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  が、約 3.8 K 以下で超伝導を示すことが報告された。この系は Cu ドーピング後もトポロジカル絶縁体の表面状態を維持しているため、理論で提案された状態を体現する系であることから注目を集めた。またトポロジカル絶縁体はそもそもスピン軌道相互作用が強い系であり、強いスピン起動相互作用の下で形成されるクーパー対は自然とトポロジカル超伝導体を持つ奇パリティ超伝導ギャップ対称性を持つ可能性が高いことも指摘されていた。以上の状況からこの超伝導トポロジカル絶縁体  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  がバルクトポロジカル超伝導体である可能性が高く、それを実証するために  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に対する活発な研究がなされていた。

しかし、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の発見当時は超伝導体積分率が半分以下と試料の質が悪く、超伝導研究は思うように進展していなかった。そこで、我々は先行研究の試料合成方法を見直し、良質単結晶の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に Cu を電気化学的にインターカレートすることで体積分率が高い良質な試料を得る方法を開発した。また、得られた良質  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  にソフトポイントコンタクト法によって  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の表面コンダクタンス分光をいち早く行い、この  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  がバルクトポロジカル超伝導体の候補物質であることを実証した。このような状況から、この系の研究において我々は世界的に優位な立場を確立していた。

## 2. 研究の目的

本研究は  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  を代表とするトポロジカル超伝導体候補物質の物性研究を更に発展させる研究であり、二つの達成目標を立てた。一つは、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導ペアリング対称性を直接観測する実験を考案し、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  がトポロジカル超伝導体であることを実証するとともに、その超伝導発現機構を解明すること。もう一つは、マヨラナゼロモードにも関連する二次元トポロジカル超伝導物質を探索および発見することである。

## 3. 研究の方法

### (1) バルク $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ への超伝導接合形成

異方的なペアポテンシャルを持つトポロジカル超伝導体と等方的なペアポテンシャルを持つ s 波超伝導体との接合では、臨界電流に強い異方性が現れることが期待される。また、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と従来型 s 波超伝導体とのジョセフソン接合やジョセフソン接合素子を並列にした超伝導位相に敏感な超伝導量子干渉計 (SQUID) を形成し、超伝導ギャップ対称性の解明を試みた。

### (2) 分子線エピタキシー (MBE) 法で成膜された $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜を使った $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の作製

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の劈開性を利用してバルク試料から剥離した薄片に比べて、MBE 法で成膜された非常に広く平坦な  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜から作製された  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  を使うことで、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と従来型 s 波超伝導体との信頼性の高い接合をリソグラフィ技術によって形成出来る可能性が高い。そこで MBE 法で成膜された  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜を使った薄膜  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の作製を試みた。

### (3) 三次元トポロジカル超伝導体候補物質の探索

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  以外のバルクトポロジカル超伝導体候補物質の探索を行った。その際、超伝導トポロジカル結晶絶縁体  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  が有力な物質であると考えた。その理由は、 $\text{SnTe}$  の超伝導臨界温度は非常に低いが、In をドーピングすることで、1.2 - 1.9 K 程度まで臨界温度が飛躍的に上昇するからである。この系がトポロジカル超伝導体候補物質であることを実証するため、気相輸送法によるファセット面を持つ良質単結晶作製を試みた。

### (4) 二次元トポロジカル超伝導体候補物質の探索

二次元トポロジカル超伝導体候補物質の探索を行い、トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と通常のバンド絶縁体  $\text{PbSe}$  が自然にヘテロ構造を形成する物質に注目し、この物質にキャリ

アをドーピングすることで超伝導を発現させることを試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Nb や Pb の超伝導接合形成

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の 100%ではない超伝導体積分率は、低温で試料のある部分は超伝導状態だが他の部分は常伝導状態のままであるという状況が生じていることを我々に教えてくれる。このままでは接合形成の成功率が低く、系統的な研究が進まない。そこで目を付けたのは、試料中の Cu の不均一度合いの高さであった。この Cu の不均一性問題を解決し、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の更なる良質化を目指した。しかし、実際は  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  中の Cu の働きは未だに不明な部分が多く、Cu のドーピング量と電子のドーピング量が著しく釣り合わないという問題がある。この未知のメカニズムが試料中での Cu の不均一性の根源になっていると予測される。また、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導を活性化させるためには、Cu を  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ヘインターカレートした後に試料をアニールする必要がある。しかし、このアニールによって、試料中に不純物相が形成されてしまい超伝導体積分率が 100%に達しないことがわかった。以上のことから本質的にこれ以上の試料の良質化は望めないことがわかった。

そこで不本意ではあるが、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導ギャップ対称性を調べるため、体積分率が比較的高い数 mm 角サイズのバルク試料の表面を劈開し、その劈開面の比較的平坦な部分へトンネル接合形成を試みた。しかし、バルク試料への接合形成は想像以上に難しく、信頼出来る接合は得られなかった。

これと並行して、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の劈開性に注目し、試料から剥離した薄片にリソグラフィによる接合形成を試みた。ところが、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は機械的な変形あるいは加熱に非常に弱く、リソグラフィを試みた試料はことごとく超伝導性を失い、超伝導接合は形成出来なかった。

##### (2) MBE 成長 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜を使った超伝導 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の作製

我々は、バルク  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  単結晶に Cu を蒸着し、アニールするとバルク試料の様に超伝導を発現出来ることを発見した。そこで、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜試料に同様に Cu を蒸着することで超伝導を発現することを試みた。しかし、薄膜試料は超伝導を発現しなかった。試料の厚みが  $1 \mu\text{m}$  を超えるような厚膜では超伝導が発現したが、アニールによって厚膜試料の一部が蒸発し、結果的に MBE 成長薄膜の広い平坦性という有利な点を活かすことが出来ず、信頼出来る接合形成は行えなかった。

##### (3) 超伝導トポロジカル結晶絶縁体 $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ の気相成長法による単結晶試料作製

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  研究の克服し難い困難の全貌が見えて来たため、トポロジカル超伝導研究のプラットフォームとなる他の候補物質の探索にも力を入れた。 $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  の場合、超伝導臨界温度が  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に比べて多少低いものの、超伝導体積分率が常に 100%と高い。また、理論的に可能な  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  の超伝導ギャップ対称性は  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  のものと同じであることがわかり、 $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  もトポロジカル超伝導体である可能性が高いことがわかった。

そこで  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  のファセット面でソフトポイントコンタクト分光を行い、実際に候補物質であることをアンドレーエフ束縛状態の観測によって示した。その後、低温で起こるこの物質の構造相転移に関して超伝導対称性の異なる相が存在することを輸送現象測定によって明らかにした。トポロジカル超伝導体候補物質である  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  の超伝導ギャップ対称性の解明には引き続き研究が必要であるが、その結果は  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導ギャップ対称性解明の手助けになると期待される。

##### (4) $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{PbSe}$ ヘテロ構造物質由来のバルク二次元超伝導

先行研究によってトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と通常のバンド絶縁体  $\text{PbSe}$  が自然に超格子を組んで  $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$  というヘテロ構造物質を形成することがわかった。この物質は 2 層の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  から成るブロックが  $\text{PbSe}$  ブロックで挟まれているため、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  のトポロジカル表面状態が保護されている。また、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  のように Cu をインターカレートすることで超伝導が発現するかもしれないという期待から  $\text{Cu}_x(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$  を作製した所、電子がドーピングされ約 3 K 以下で超伝導が発現した。この新規超伝導体の超伝導特性を調べたところ、特に比熱の振舞いに非従来型超伝導特性がみられることを発見した。

#### 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)

[雑誌論文](計 13 件)

A. A. Taskin, Fan Yang, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Topological surface transport in epitaxial SnTe thin films grown on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , **Physical Review B** **89** (2014) 121302(R)-(1-5), **【査読有】**

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.121302.

Mario Novak, Satoshi Sasaki, Markus Kriener, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Unusual nature of fully gapped

superconductivity in In-doped SnTe, **Physical Review B** **88** (2013) 140502(R)-(1-5), 【査読有】

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.140502.

Takeshi Kondo, Y. Nakashima, Y. Ota, Y. Ishida, W. Malaeb, K. Okazaki, S. Shin, M. Kriener, **Satoshi Sasaki**, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Anomalous Dressing of Dirac Fermions in the Topological Surface State of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and Cu-Doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, **Physical Review Letter** **110** (2013) 217601-(1-5), 【査読有】

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.217601.

T. Sato, Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, **S. Sasaki**, Z. Ren, A. A. Taskin, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Fermiology of the Strongly Spin-Orbit Coupled Superconductor Sn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te: Implications for Topological Superconductivity, **Physical Review Letter** **110** (2013) 206804-(1-5), 【査読有】

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.206804.

**佐々木 聡**、クリーナー マルクス、瀬川 耕司、安藤 陽一、トポロジカル超伝導体実証への道：ソフトポイントコンタクト分光法の開発、超伝導科学技術研究会 FSST NEWS、No.138、2013、pp.17-20, 【査読無】

<http://www.sntt.or.jp/~fsst/fsstnews2013.html>.

**Satoshi Sasaki**, Zhi Ren, A. A. Taskin, Kouji Segawa, Liang Fu, Yoichi Ando, Odd-Parity Pairing and Topological Superconductivity in a Strongly Spin-Orbit Coupled Semiconductor, **Physical Review Letter** **109** (2012) 217004-(1-5), 【査読有】

DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.217004.

M. Kriener, Kouji Segawa, **Satoshi Sasaki**, Yoichi Ando, Anomalous suppression of the superfluid density in the Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> superconductor upon progressive Cu intercalation, **Physical Review B** **86** (2012) 180505(R)-(1-5), 【査読有】

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.180505.

A. A. Taskin, **Satoshi Sasaki**, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Achieving Surface Quantum Oscillations in Topological Insulator Thin Films of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, **Advanced Materials** **24** (2012) 5581-5585, 【査読有】

DOI: 10.1002/adma.201201827

A. A. Taskin, **Satoshi Sasaki**, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Manifestation of Topological Protection in Transport Properties of Epitaxial Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films, **Physical Review Letter** **109**

(2012) 066803-(1-5), 【査読有】  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.066803.

〔学会発表〕(計18件)

**Satoshi Sasaki**, Superconducting doped topological insulators, The 5th Science Research Center for Topological Matter Winter Workshop, 2014.2.6, Yongpyong Resort (Republic of Korea). 【Invited】

**佐々木 聡**, M. Novak, M. Kriener, 瀬川 耕司, 安藤 陽一、超伝導トポロジカル絶縁体のバルクトポロジカル超伝導性、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 第4回領域研究会「トポロジカル超伝導・超流動」、2013年12月19日、名古屋大学(愛知県名古屋市)。【招待講演】

**Satoshi Sasaki**, A. A. Taskin, K. Segawa, Y. Ando, Conductance Spectroscopy on Superconducting Topological Insulator Families, International Workshop for Young Researchers on Topological Quantum Phenomena in Condensed Matter with Broken Symmetries 2013, 2013.10.23, カルチャーリゾートフェストーネ(沖縄県宜野湾市)。【Invited】  
M. Novak, **Satoshi Sasaki**, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, Phase diagram of Sn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te - a Topological Superconductor candidate, International Workshop for Young Researchers on Topological Quantum Phenomena in Condensed Matter with Broken Symmetries 2013, 2013.10.23, カルチャーリゾートフェストーネ(沖縄県宜野湾市)。

**佐々木 聡**、鳥羽 俊伸、瀬川 耕司、安藤 陽一、超伝導 TI<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>のポイントコンタクト分光、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月27日、徳島大学(徳島県徳島市)。

**Satoshi Sasaki**, A. A. Taskin, K. Segawa, Y. Ando, Experimental efforts to realize time-reversal invariant topological superconductors, International Symposium on Quantum Fluids and Solids(QFS2013), 2013.8.5, くにびきメッセ(島根県松江市)。

【Invited】  
中島 祐貴, 近藤 猛, 石田 行章, Walid Malaeb, 渡部 俊太郎, Cuangtian Chen, Markus Kriener, **佐々木 聡**, 瀬川 耕司, 安藤 陽一, 辛 埴、レーザー励起型角度分解光電子分光で観察したカリウム蒸着により変化するトポロジカル絶縁体の表面電子状態、日本物理学会第68回年次大会、2013年3月28日、広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)。

**佐々木 聡**, 任 之, A. A. Taskin, 瀬川 耕司, L. Fu, 安藤 陽一、ドーピングされたトポロジカル結晶絶縁体  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  の超電導特性、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 28 日、広島大学東広島キャンパス（広島県東広島市）。

**Satoshi Sasaki**, Search for topological superconductivity in superconducting topological insulators, American Physical Society March Meeting, 2013.3.18, Baltimore (Washington D.C., U.S.A). 【Invited】

**佐々木 聡**、超伝導トポロジカル絶縁体のトポロジカル超伝導性、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 第 10 回集中連携研究会「トポロジカル超伝導・超流動」、2012 年 12 月 13 日、大阪大学産業科学研究所（大阪府茨木市）。【招待講演】

**佐々木 聡**、超伝導トポロジカル絶縁体の物性研究、物性セミナー、2012 年 11 月 16 日東京大学駒場キャンパス（東京都目黒区）。【招待講演】

上山 卓巳, **佐々木 聡**, A. A. Taskin, 瀬川 耕司, 安藤 陽一、新奇な超伝導候補物質 TI ドーピング  $\text{PbTe}$  の単結晶作製、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 20 日、横浜国立大学常盤台キャンパス（神奈川県横浜市）。

江藤 数馬, **佐々木 聡**, Zhi Ren, 瀬川 耕司, 安藤 陽一、コバルト膜を蒸着したトポロジカル絶縁体バルク単結晶の輸送特性、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 20 日、横浜国立大学常盤台キャンパス（神奈川県横浜市）。

A. A. Taskin, **Satoshi Sasaki**, K. Segawa, Y. Ando, MBE Growth of Topological Insulators, 日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 19 日、横浜国立大学常盤台キャンパス（神奈川県横浜市）。

**Satoshi Sasaki**, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, Y. Ando, Soft point-contact spectroscopy of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , Gordon Research Conference the 2012 correlated electron systems, 2012.6.27, South Hadley (Massachusetts, U.S.A.).

**Satoshi Sasaki**, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, Soft point-contact spectroscopy of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , International Conference on Topological Quantum Phenomena (TQP2012), 2012.5.19, 名古屋大学（愛知県名古屋市）。

M. Kriener, S. Segawa, **Satoshi Sasaki**, Y. Ando, Small superfluid density in  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , International Conference on Topological Quantum Phenomena (TQP2012), 2012.5.19, 名古屋大学（愛知県名古屋市）。

A. Taskin, **Satoshi Sasaki**, K. Segawa, Y. Ando, Molecular Beam Epitaxial Growth of Topological Insulators on Insulating Substrates, International Conference on Topological Quantum Phenomena (TQP2012), 2012.5.17, 名古屋大学（愛知県名古屋市）。

【その他】

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/~sasaki/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 聡 (SASAKI, Satoshi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00540105