

学位論文
トポロジカル物質における超伝導
Superconductivity in Topological Materials

橋本 樹

2018 年 1 月 29 日

要旨

超伝導は今から 100 年以上も前に発見された物理現象である。発見から今日にいたるまで数多くの物質が超伝導状態になることが明らかになってきた。また、量子力学の発展とともに BCS 理論を中心とする微視的理論の構築が進み、超伝導現象に対する理解が少しずつ深まってきた。それと同時に、実社会で役立つ技術への応用も進み、超伝導は身近なものになりはじめている。

100 年以上におよぶ超伝導現象の研究の歴史のなかでも特筆すべき事項は異方的超伝導体の発見である。異方的超伝導体はクーパー対が有限の角運動量を持っているなど、他の多くの超伝導体とクーパー対の対称性が異なっている物質である。具体的には UPt_3 などの重い電子系の超伝導体、銅酸化物超伝導、 Sr_2RuO_4 などの物質をさす。これまでの研究でこれらの異方的超伝導体は超伝導ギャップ内にアンドレーエフ束縛状態と呼ばれる特殊な表面状態が存在することがわかっている。これまで、このアンドレーエフ束縛状態は、各系を記述する Bogoliubov-de Gennes ハミルトニアンから散乱問題を解くことで、個別に理解されてきた。しかし、最近になり、これら一連の異方的超伝導体がトポロジーの概念を用いて統一的に理解できることが明らかになってきた。それと、同時にトポロジカル超伝導体の一部には、マヨラナ準粒子と呼ばれる特殊な統計性に従い量子演算に応用できる準粒子が存在することが予言され、これまでとは別の視点で興味を集めている。

トポロジカル量子現象の研究は 1980 年の量子ホール効果の発見に始まる。1982 年、D.J.Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale, M. den Nijs は初めて物性物理の分野に Hilbert 空間のトポロジーの概念を導入し、量子ホール効果を説明することに成功した。そして、ここ数年、トポロジーを用いた物理現象の理解は急速に発展している。その中心に位置するのが 2005 年に C. L. Kane と E. J. Mele によって理論的に提案されたトポロジカル絶縁体である。トポロジカル絶縁体は、バルクは通常の絶縁体であるが、真空や他の物質との界面でヘリカルにスピン偏極した電子状態を持つ物質である。この物質の研究が急速に展開しているのは、単に理論考察だけではなく、実際の物質が数多く見つかるからである。角度分解光電子分光の実験で表面分散が観測され、2013 年時点で Bi 系化合物を中心に 25 種類以上の物質がトポロジカル絶縁体であることが確認されている。また、ここ最近では、結晶の持つ鏡映対称性や磁氣的対称性を使ったトポロジカル相の分類も行われており、実際に鏡映対称性に保護された表面状態も角度分解光電子分光で観測されている。

さらに、これまでトポロジカル相の分類は絶縁体や超伝導体などのエネルギーギャップを持つ系に対して行われていたが、ある種の半金属に関しても同様にトポロジカル数を用いて分類できることが分かってきた（ディラック半金属，ワイル半金属）。

そのような中，2010年，プリンストン大学のCavaグループによりキャリアドープされたトポロジカル絶縁体で超伝導になる物質が見つかった。その物質が，本論文で対象とするトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 に Cu をドープした系 ($\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$) である。この物質の興味深いところは，文字通り，トポロジカル絶縁体の研究と超伝導体の研究のちょうど接点に位置することであり，これまでになく新しい物理現象が隠されていることが期待される。また，2011年には大阪大学安藤グループによるポイントコンタクトによるトンネルコンダクタンスの測定で，アンドレーエフ束縛状態に起因するゼロ電圧コンダクタンスピークが観測され，トポロジカル超伝導体であることが指摘された。これまで実験的に確立しているトポロジカル超伝導体の例は数少なく， $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ がトポロジカル超伝導体であるということが確立されれば，今後のトポロジカル量子現象の物理の発展に大きく寄与すると考えられる。しかし，走査型トンネル顕微鏡によるトンネルコンダクタンスの測定では従来型 s 波超伝導を示唆する結果がでており， $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で起こる超伝導は理解されていなかった。

我々は， $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導特性を理解する，特に， $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のペアポテンシャルの対称性を明らかにすることを目的に研究をはじめた。ペアポテンシャルの対称性を決めることは，従来型 s 波超伝導体かトポロジカル超伝導体かを決めることに対応する。特に，矛盾した実験結果が出ている表面状態ではなく，バルクの電子状態に注目したのが本研究の特色である。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で実現するペアポテンシャルは弱相関の範囲（同一ユニットセル内）で4種類あることがL.Fuらによって示されている。4種類のペアポテンシャルは対称性が異なり，1つは，従来型 s 波超伝導体となるペアポテンシャルであり，他の3つはそれぞれ性質の異なるトポロジカル超伝導体となるペアポテンシャルである。実験にかかるバルクの物理量を理解するにはフェルミ面近傍の電子状態を理解する必要がある。そのため，まず軌道の描像でかかれていたモデルを解析し，フェルミ面近上の超伝導ギャップ構造，クーパー対のスピン構造を理解した。すると，各ペアポテンシャルでそれぞれ特徴的なギャップ構造，スピン状態をもつことがわかった。特に，クーパー対のスピン状態は各ペアポテンシャルによって完全に異なっていることを明らかにした。

また，一般的に，超伝導ギャップ構造やクーパー対のスピン状態は，熱力学量や外場に対する応答に反映されることが知られている。そこで，我々は電子比熱，スピン帯磁率，核磁気緩和率の温度依存性を数値計算により求めた。その結果，各ペアポテンシャルでそれぞれ特徴的なふるまいをみせた。特に，スピン帯磁率は各ペアポテンシャルで完全にふるまいが異なっていることがわかった。つまり，スピン帯磁率の測定で，4種類のペアポテンシャルを区別できることを示した。

その後2016年10月には岡山大学を中心とするグループにより，核磁気共鳴法によりスピン帯磁率の測定結果が学術誌に報告された。その報告では，我々の理論計算をもとに実

験の解釈が行われ、トポロジカル超伝導状態であることが示された。Cu_xBi₂Se₃ の結晶は c 軸回りに 3 回の回転対称性を持つが超伝導転移に伴い、超伝導ギャップの構造は 2 回回転対称に落ちることが指摘された。このような超伝導状態は液晶ディスプレイなどに使われる、ネマティック液晶とのアナロジーにより、ネマティック超伝導状態と呼ばれている。

トポロジカル結晶絶縁体 SnTe に In をドーブした系 (Sn_{1-x}In_xTe) での超伝導は SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であると認識される以前から知られていた。2010 年、大阪大学安藤グループにより、Cu_xBi₂Se₃ と同様に、ポイントコンタクトによる (001) 表面のコンダクタンスの測定でゼロ電圧コンダクタンスピークが観測されたのを期に Sn_{1-x}In_xTe はトポロジカル超伝導候補物質として注目を浴び始めた。続く、M. Novak らの実験では電子比熱の温度依存性よりフルギャップ超伝導の可能性が示されている。SnTe の結晶は面心立法構造である。ブリルアンゾーン境界の L 点でバンド反転が起きており、表面を作ると、この L 点の射影点で表面ディラックコーンを持つことになる (L 点はブリルアンゾーン境界、六角形の中心に位置する点である)。特に、(001) 表面を作った場合、2 つの L 点が表面ブリルアンゾーン境界で重なって射影され、(110) 鏡映線上にギャップレス点がをもつダブルディラックコーンを持つ。バンド反転が偶数個の L 点で起きていることから、Z₂ トポロジカル数はゼロとなっているが、鏡映対称性の下で定義されるミラーチャーン数が -2 になっていることに対応して鏡映対称線上に二つのディラック点が存在している。SnTe の L 点回りの電子状態は Cu_xBi₂Se₃ の Γ 点回りの電子状態と類似しており、バルク物理量は Cu_xBi₂Se₃ の Γ 点近傍の有効モデルで記述できる。しかし、(001) 表面を考えた場合、以下の 3 点で Cu_xBi₂Se₃ とは異なる。(i) フェルミ面が偶数個の時間反転対称点を囲んでいる (ii) 2 つの L 点回りのフェルミ面が重なって表面に射影される。(iii) 射影されたフェルミ面が表面ブリルアンゾーン境界に現れる。このような点から、SnTe において仮に Cu_xBi₂Se₃ と同じ超伝導状態が実現したとしても、その表面状態は大きく異なることが予想できる。本研究では上の (i)-(iii) の影響を明らかにするためブリルアンゾーン全域を記述する強結合モデルを考慮した。超伝導状態としては比熱の実験で示唆されているフルギャップ超伝導状態として従来型超伝導であるペアポテンシャル (A_{1g}) とヘリウム BW 相に見られるような奇パリティ超伝導ペアポテンシャル (A_{1u}) を導入し、各ペアポテンシャルを仮定した場合の超伝導状態における表面状態 (アンドレーエフ束縛状態) を議論した。

その結果、奇パリティのフルギャップの超伝導ペアを考えた場合、拡張されたトポロジカル周期表の DIII U₊₋ (D = 3, D_{||} = 1) に属し、ミラーチャーン数 -2 をもつことがわかった。それに対応して、表面に鏡映対称性に保護されたゼロエネルギー状態が現れることがわかった。これまでに知られている超伝導におけるアンドレーエフ束縛状態は、いずれも時間反転対称性や粒子-正孔対称性に保護されたゼロエネルギー状態を持っていた。鏡映対称性のみで保護されている超伝導ゼロエネルギー状態はこれまでになくこの意味で新しい。また、超伝導状態において、時間反転対称性や粒子-正孔対称性を破ることは、超伝導状態そのものを壊してしまう。そのためアンドレーエフ束縛状態を磁場等で制御し、表面の超

伝導熱流を操作するのは容易ではない。しかし、我々が示した鏡映対称性で守られたアンドレーエフ束縛状態は電場やストレインなど、超伝導状態そのものへの影響が少ない外場でも表面の超伝導熱流を制御することができる。この発見は将来の超伝導カロリトロニクスデバイスへの応用につながると期待できる。

また、アンドレーエフ束縛状態がケミカルポテンシャルを変えることで変化する様子を示した。フェルミ準位にバルク状態のみある場合は、常伝導状態同様なダブルコーン型の分散を持つが、フェルミ準位にバルクと表面状態がある場合はねじれた表面アンドレーエフ束縛状態があらわれることがわかった。トポロジカル絶縁体における超伝導のアンドレーエフ束縛状態はゼロエネルギー点が時間反転対称点に固定されているので、分散がねじれるときにフラットライクな分散をもち、ゼロ電圧コンダクタンスピークとなる。一方でトポロジカル結晶絶縁体における超伝導のゼロエネルギー状態は鏡映対称線上を動かすることができるので、ねじれる状況でゼロエネルギー近傍にフラットな分散は出る必要がない。また、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ においては、ブリルアンゾーン中心の Γ 点近傍でフェルミ面をもち、有効的に連続回転があるとみなせる。そのため、アンドレーエフ束縛状態のねじれが起こると二次元的なフラット分散が現れる。一方で、 $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ においては、ブリルアンゾーン境界にフェルミ面を持つため、 L 点をとる表面垂直軸に対して 2 回の回転対称性しかない。そのため仮にある方向にフラットライクな分散がでて、ほかの方向は必ずしもフラットな分散を持つわけではない。また、表面状態密度の測定でこのような超伝導状態が実現していることを確認できることを示した。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	超伝導	2
1.2	トポロジカル物質	7
1.3	トポロジカル物質における超伝導	16
第 2 章	トポロジカル絶縁体の超伝導状態におけるバルク電子特性	23
2.1	導入	24
2.2	計算モデル	24
2.3	バンド描像と各超伝導状態の特徴	27
2.4	電子比熱	33
2.5	スピン帯磁率	37
2.6	核磁気緩和率	41
2.7	まとめとその後の展開	44
第 3 章	トポロジカル結晶絶縁体の超伝導状態における表面電子物性	47
3.1	導入	48
3.2	トポロジカル結晶絶縁体 SnTe	48
3.3	計算モデル	50
3.4	トポロジカル数	52
3.5	アンドレーエフ束縛状態	53
3.6	表面状態密度と実験の解釈	56
3.7	まとめと展望	58
第 4 章	結語	61
	参考文献	65
	出版論文	80

第1章

序論

本章では、本論文の主題であるトポロジカル物質における超伝導についての基礎知識として、超伝導現象とトポロジカル物質について基本的な性質と最近の進展についてみていく。

1.1 超伝導

1.1.1 超伝導の発見と基本的性質

19 世紀半ばまで酸素、水素、窒素、ヘリウムは当時の技術ではどれだけ冷却しても決して固体にならず、「永久気体」と呼ばれていた。しかし、19 世紀後半になると、冷却技術の進歩とともに、酸素、水素、窒素は次々と、液化に成功した。そして、最後に残ったのがヘリウムで 1908 年オランダの H. Kamerlingh Onnes によって液化された。ヘリウムの沸点は 4K で、これほど低温の冷媒が見つかったことが、後の大発見につながる。20 世紀初頭、物質科学の世界では大きな疑問があった。それは、金属を極低温まで冷やすと電気抵抗はどうなるかということである。当時は、絶対零度に近付くと電子のエネルギーもゼロに近づくので電気抵抗は無限大になるという説と絶対零度に近付くと電子の動きを妨げる格子振動が弱くなるので電気抵抗はなくなるという二つの説が真っ向から対立していた。このような問題に興味をもった Kamerlingh Onnes は自信が液化に成功したヘリウムを用い、いくつかの金属の電気抵抗を測定した。その中で Hg の電気抵抗を測定したところ、驚くべことがおきた。それが、約 4.2K で電気抵抗の消失である。Kamerlingh Onnes は検証を繰り返し 1911 年、超伝導の発見を発表した [1]。

そして、現在では 10 種類程度を除く多くの単体金属や多くの合金、化合物、有機物が超伝導状態になることがわかり、普遍的な現象であると認識されている。また、超伝導が持つ基本的な性質についても理解が進んでいる [2, 3]。超伝導の持つ性質としてまず挙げられるのが、超伝導発見の直接的な要因にもなった、電気抵抗の消失である。電気抵抗がないと大電流を流すことができ、強力な電磁石を作ることができる。超伝導を使った電磁石は医療の分野で MRI として使われており、すでに実用化されている。さらに、東京-名古屋間で 2027 年開通予定のリニア新幹線にも導入されるなど、超伝導は身近なものになりつつある。超伝導の特筆すべき性質として次にあげられるのが完全反磁性である。1933 年ドイツの W. Meissner と R. Ochsenfeld は、超伝導の磁氣的性質を調べているとき、磁場が一定レベルまでなら、超伝導は磁場を完全にはじくことを発見した [4]。通常の金属であれば磁場によって誘起される電流は抵抗があるため減衰する。一方で超伝導体は電気抵抗がなく電流が減衰しないので、磁場は入れなくなる。さらに、Meissner らは、常伝導状態で磁場を侵入させておいて、その後に冷却し超伝導状態にした場合、磁場はどのようになるかも調べた。結果は、超伝導状態になった瞬間に磁場は排除された。このような現象は超伝導状態特有の現象であり、現在では Meissner-Ochsenfeld 効果と呼ばれている。

1.1.2 BCS 理論

そもそもなぜこのような特異な現象が起きるのだろうか。超伝導発見以降、量子力学の成熟に伴い、London 方程式 [5] や Ginzburg-Landau 理論 [6] などが提案され、その現象が

少しずつ理解されてきた。そして、1957年、J. Bardeen, L Cooper, R. J. Schrieffer は超伝導現象を説明するはじめての微視的な理論の構築に成功した [7]。この理論は発見した3氏の名前にちなみ BCS 理論と呼ばれている。BCS 理論のアイデアを簡単に説明すると、フォノンを媒介とする引力により、2つの電子が対を組みボソン化し、最低エネルギー状態にボーズアインシュタイン凝縮を起こすことで実現しているというものである。

J. Bardeen らは金属中を運動する2つ電子 $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$ と $|\mathbf{-k}, \downarrow\rangle$ に実効的な引力が働くことで電子対(クーパー対)を組むという仮定のもと次のようなブロッホ電子系と電子対間の相関のみを含むハミルトニアンを仮定した。

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (1.1)$$

このハミルトニアンに平均場近似を用いると、次のようになる、

$$H = H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \text{h.c.}) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \quad (1.2)$$

ここで、 $\Delta = -V \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \rangle$ であり、 Δ はペアポテンシャルと呼ばれている。次にこの平均場ハミルトニアンを対角化するために、次の Bogoliubov 変換を行う。

$$\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (1.3)$$

$$\alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (1.4)$$

ここで、 $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ はそれぞれ、

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (1.5)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (1.6)$$

$$E_{\mathbf{k}}^2 = \xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 \quad (1.7)$$

である。新しく導入した演算子 α は電子の演算子 c と同様に反交換関係を満たし、フェルミ統計性に従う。この変換を行うとハミルトニアンは以下のようなになる。

$$H = E_g + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}) \quad (1.8)$$

$$E_g = \sum_{\mathbf{k}} (2\xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + 2\Delta u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* + \Delta \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \rangle) \quad (1.9)$$

ここで、 E_g は基底状態のエネルギー、式 (1.8) の右辺第2項は基底状態からの準粒子励起エネルギーである。また、 α, α^\dagger がフェルミ演算子であることをもちいるとペアポテンシャルは、

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -V \sum_{\mathbf{k}'}' \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \quad (1.10)$$

となる。この式はギャップ方程式と呼ばれ、この式より、エネルギーギャップや転移温度を求めることができる [2, 3, 8]。

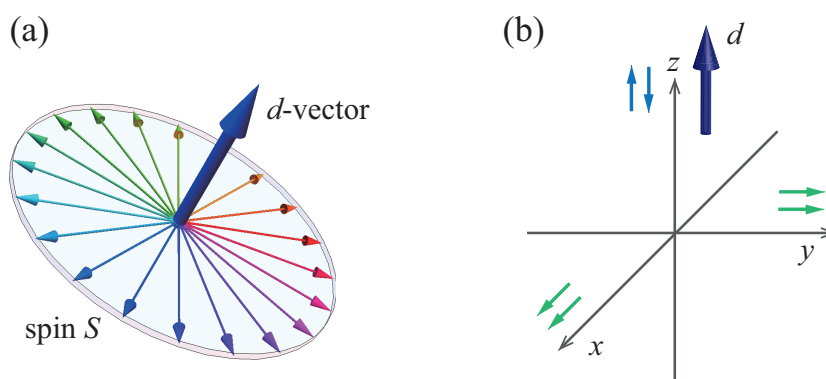


図 1.1 (a) d ベクトルと合成スピン S の関係. (b) スピン 3 重項超伝導クーパ対のスピン構造. d ベクトルと平行 (垂直) のスピン量子化軸で見ると反並行 (平行) スピン対に見える.

1.1.3 異方的超伝導体

超伝導状態は 2 つの電子が対を組むことで実現するのはすでに述べたが、その対の組み方の違いでいくつかの種類が存在し、クーパ対のスピンと空間依存部分の対称性で分類することができる。まず、スピンについては合成スピンの 0 のスピン 1 重項状態と合成スピンの 1 のスピン 3 重項状態がありうる。ここで、スピン 1 重項は 2 電子の入れ替えに対して符号を変え、逆にスピン 3 重項対は 2 電子の入れ替えで符号を変えない。BCS 理論によるとクーパ対は波数 k と $-k$ の電子が対を組むので、スピンの 1 重項の場合はフェルミ統計性より、偶パリティになることが要請され、軌道角運動量 L は偶数になる。一方で、スピンの 3 重項の場合は、フェルミ統計性より奇パリティになることが要請され、軌道角運動量 L は奇数になる。ちなみに、上記の分類は空間反転対称性がある場合にのみ成り立ち、空間反転対称性がない場合は一般的にスピン 1 重項状態とスピン 3 重項状態は混ざる。

今日までに見つかっている超伝導体のほとんどは、狭義の BCS 理論、つまり、フォノンによる有効引力で電子が対を組むという仮定、の範疇で説明されるスピン 1 重項 s 波超伝導である。ここで、 s 波というのは $L = 0$ の状態で、超伝導ペアポテンシャル Δ が波数によらず一定、つまり、超伝導ギャップがフェルミ面上で等方的にあいていることをいう。一方で、1970 年代の ^3He 超流動を皮切りに [9], CeCu_2Si_2 や UPt_3 などの重い電子系超伝導体 [10], 銅酸化物超伝導体 [11], Sr_2RuO_4 [12, 13] などの $L \neq 0$ の異方的超伝導体が発見された。ちなみに、 ^3He (ABM 相, BW 相) [9] や Sr_2RuO_4 [12, 13] では $L = 1$ の状態 (p 波超伝導状態) が、また、銅酸化物超伝導体 [11] では $L = 2$ の状態 (d 波超伝導状態) が実現している。さらに、 UPt_3 では $L = 3$, つまり、 f 波超伝導状態が実現していると考えられている [14].

p 波超伝導などのスピン 3 重項超伝導のペアポテンシャルは合成スピンの 1 であること

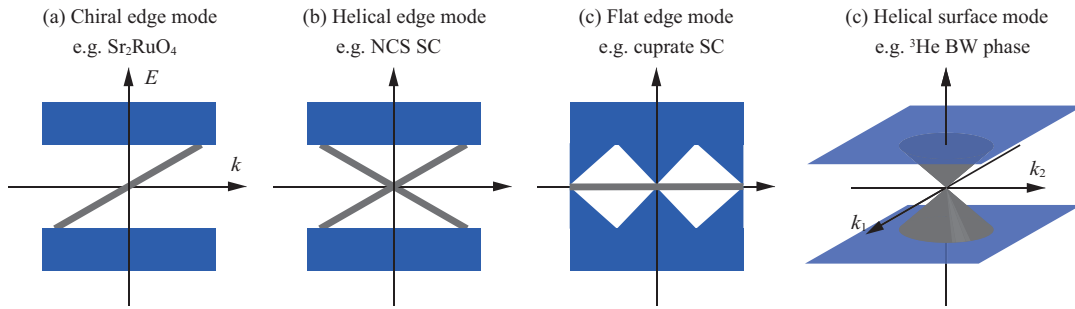


図 1.2 異方的超伝導体 (トポロジカル超伝導体) におけるアンドレーエフ束縛状態の分散. 青い部分がバルクの連続準位でグレーの線が表面アンドレーエフ束縛状態である. (NCS: non-centrosymmetric, SC: superconductor)

に由来し 3 成分の秩序成分で表される. この 3 成分の秩序変数の表現方法として d ベクトル: $d = (d_x, d_y, d_z)$ が導入できる [15].

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(k) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(k) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x(k) + id_y(k) & d_z(k) \\ d_z(k) & d_x(k) + id_y(k) \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

d ベクトルを用いた表現は一見すると煩雑なようにも見える. しかし, スピン空間の回転に対して d ベクトルが 3 次元空間のベクトルとしてふるまい, d ベクトルとスピンの間に $d \perp s$ という関係にあるので, フェルミ面上のスピンの状態などを直観的に理解しやすくなる (図 1.1).

1.1.4 アンドレーエフ束縛状態

異方的超伝導体の持つ特筆すべき性質として, 超伝導ギャップ内に存在する端・表面状態の存在があげられる. この端・表面状態はアンドレーエフ束縛状態と呼ばれ物質によって様々なエネルギー分散をもつ. 図 1.2 にアンドレーエフ束縛状態の例を示した. バルクバンドを青で, 端もしくは表面バンドをグレーで表している. Sr_2RuO_4 で実現しているカイラル p 波超伝導の場合はカイラルエッジモードと呼ばれる伝導帯と価電子帯を結ぶ一本のアンドレーエフ束縛状態を持つ [16]. ある種の空間反転対称性が破れた超伝導では, 図 1.2(b) のようなクロスした分散のアンドレーエフ束縛状態をもつ. また, 銅酸化物超伝導体はノードと呼ばれる超伝導ギャップがゼロの部分をもっており, そのノードをつなぐフラットな分散をもつアンドレーエフ束縛状態が現れる [17]. 超流動 ${}^3\text{He}$ の B 相は 3 次元系で, 表面には図 1.2(d) のような円錐型のアンドレーエフ束縛状態が現れる.

これまでのところ光電子分光によるアンドレーエフ束縛状態の直接的な観測は実現していない. しかし, 常伝導金属/超伝導体接合におけるトンネルコンダクタンスの測定により, その存在が確認されている. また逆に, トンネル分光による実験結果は異方的超伝導の実現を示す重要な証拠にもなっている. 銅酸化物超伝導体においてはゼロエネルギーフラット

バンドがコンダクタンスの $E = 0$ に鋭いピークを作ることが Y. Tanaka と S. Kashiwaya によって示され, また, 実験的にも確認されている [18, 19]. 一方で Sr_2RuO_4 においては, ドーム状のゼロエネルギーピークをつくるのが理論計算により示されており [20, 21, 22], 同様に実験でも観測されている [23, 24].

1.2 トポロジカル物質

物質の代表的分類方法として、物質のエネルギーバンドの構造と伝導度による分類があげられる。バンド理論において、エネルギーバンドの状態が完全に占有されている場合、外部電圧によって電子は励起されず電流は流れない。一方でエネルギーバンドが部分的に占有されている場合、外部電場により電子は励起し、電子は物質中を自由に流れる。前者は絶縁体、後者は金属、この中間に位置するものは半導体と呼ばれている。

エネルギーバンド構造に関する分類法に対して近年、電子の波動関数のトポロジーに関して物質を分類する方法が注目を浴びている。この分類法はフェルミ準位にエネルギーギャップがあいている絶縁体や超伝導体に適応できる。ある種の対称性の下で波動関数が幾何学的に非自明な構造をとりほどけなくなった状態をトポロジカルに非自明な状態と呼び、このような状態の物質はトポロジカル物質と呼ばれる。トポロジカル物質は波動関数から計算できる非ゼロのトポロジカル数で特徴付けることができ、一番の特徴は系の端や表面に金属的な状態が現れることである。トポロジカル絶縁体の場合、このとき現れる端状態は通常の伝導帯とは異なり、スピン偏極した状態である。このため、例えばスピントロニクスに使うなど、応用的側面からも注目を浴びている。トポロジカル絶縁体の発見以降、トポロジカル物質の研究は急速に発展している。以下では、歴史的経緯に沿って、トポロジカル物質についてその特異な性質についてみていく。

1.2.1 量子ホール絶縁体とトポロジカル絶縁体

トポロジカル物質の最初の例は量子ホール絶縁体である。量子ホール絶縁体は、二次元電子系の垂直方向に磁場を印加することで実現する。量子ホール絶縁体ではホール伝導率が $\sigma_{xy} = Ne^2/h$ となる。ここで、 N はランダウ準位の占有数で必ず整数となる。 e は電荷、 h はプランク定数であり、量子ホール絶縁体のホール伝導率は必ず普遍定数の整数倍の値をとる。このことは1980年にドイツの物理学者 K. von Klitzing らによって実験的に確認された [25]。

1982年、D.J.Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale, M. den Nijs はホール伝導率を久保公式により計算することで、ホール伝導率の量子化がトポロジカル数として表されることを見出した [26, 27]。結論のみ端的に示すと、普遍定数の係数部分（ランダウ準位の占有数）が

$$N = \sum_n \oint_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n(\mathbf{k}) \quad (1.12)$$

$$\mathbf{a}_n(\mathbf{k}) = -i \langle u_{nk} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} | u_{nk} \rangle \quad (1.13)$$

のように占有バンドの波動関数により表されることを示した。ここで $\langle u_{nk} |$ は周期系にお

ける n 番目のバンドの波動関数である。また、 \oint_{BZ} はブリルアンゾーン境界での周回積分を表す。ここででてくる $\mathbf{a}_n(\mathbf{k})$ はベリー曲率 [28] という量でブリルアンゾーン内で特異点を持ち、この量が定義できない状況で N がノンゼロとなる。この状況こそがトポロジカルに“穴”が空いている状態（非自明な状態）であり、 N はそれを表しているトポロジカル数である。量子ホール系におけるこのトポロジカル数 N は現在では発見者の名前にちなんでチャーン数もしくは TKNN 数と呼ばれている。

1988 年に F.D.M. Haldane はハニカム格子における A サイトと B サイトがそれぞれ逆向きの磁束を持つことで、外部磁場によるランダウレベルがなくとも量子ホール効果が起こることを理論的に示した (量子異常ホール効果)[29]。しかし、原子レベルで磁束の向きを制御することは難しく、この理論提案は今のところ実現していない (Haldane が提案したハニカム格子の系ではないが量子異常ホール効果はこの後詳しくみるトポロジカル絶縁体に磁性不純物をドーブした系で実現していることが報告されている [30])。その後 2005 年に C.L. Kane と E.J. Mele はスピン軌道相互作用がそれぞれのサイトで仮想的に逆向きの磁場を与える役割を担い、同様の効果が起こることを予言した [31, 32]。この系のこれまでと違うところは、時間反転対称性の破れがないため通常の電荷の量子ホール効果は起きず、代わりに、スピン流に対して量子ホール効果が起こるということである (量子スピンホール効果)。Kane と Mele はハニカム格子であるグラフェンにおいてこの効果が起こることを予言した。また、量子ホール系とは異なり、時間反転対称性のもとで定義できる Z_2 トポロジカル数が非自明になり、それに応じてヘリカルにスピン偏極した表面状態を持つことを示した。軽い元素である炭素でできているグラフェンではスピン軌道相互作用が小さく、今のところグラフェンにおいては量子スピンホール効果は観測されていない。しかし、2006 年、B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.C. Zhang は HgTe/CdTe 量子井戸において、量子スピンホール効果が起こることを予言した [33]。そして、2007 年、M. König らは同系において伝導度の量子化を観測した [34]。彼らの実験ではスピン流を直接観測したわけではないが、量子化した伝導度がエッジ状態に由来するものであり、それが外部磁場によって壊れることを示し、この系が量子スピンホール系であると結論づけた。また、同年 J.E. Moore と L. Balents[35]、L. Fu ら [36] はそれぞれは 3 次元系でも同様に Z_2 トポロジカル数が定義できることを見出した。翌年には D. Hsieh らは $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ において角度分解光電子分光の実験により、表面ディラックコーンを観測することに成功した [37]。3 次元系では 2 次元的な伝導チャンネルとなるため、伝導度の量子化は起きない。そのため、3 次元の“量子スピンホール絶縁体”はトポロジカル絶縁体と呼ばれる。今では、トポロジカル絶縁体という名前が有名になり、二次元量子スピンホール絶縁体もしばしば二次元トポロジカル絶縁体と呼ばれている。

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ の発見以降、トポロジカル絶縁体は 3 次元カルコゲナイド層状物質 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 を中心に類似物質で多数発見されている [38]。2013 年の Y. Ando のレビュー論文ですでに 30 種類程度の物質がトポロジカル絶縁体状態であることが報告されている [39]。

クラス	TRS	PHS	CS	$d = 1$	2	3	$d = 1$	2	3
A	0	0	0	0	Z	0	-	IQHI	-
AIII	0	0	1	Z	0	Z	?	-	?
AI	+1	0	0	0	0	0	-	-	-
BDI	+1	+1	1	Z	0	0	?	-	-
D	0	+1	0	Z_2	Z	0	Majorana wire	Sr_2RuO_4	-
DIII	-1	+1	1	Z_2	Z_2	Z	?	?	$^3He(BW)$, CBS
AII	-1	0	0	0	Z_2	Z_2	-	2DTI	3DTI
CII	-1	-1	1	2Z	0	Z_2	?	-	?
C	0	-1	0	0	2Z	0	-	?	-
CI	+1	-1	1	0	0	2Z	-	-	?

表 1.1 トポロジカル周期表 [42, 43, 44]: 1 列目は対称性クラス, 2-4 列目は各対称性を示す. 0 はその対称性がないことを示し, ある場合は各対称演算子の 2 乗の符号を示した. カイラル対称性についてはその有無を 1 と 0 であらわしている. 5-7 列目は各次元において定義できるトポロジカル数を示す. 8-10 列目は各対称性クラス, 次元に属する物質 (状態) を示している. 「-」はトポロジカル相がないことを, 「?」はトポロジカル相はあるが対応する系がまだ見つかっていないことを意味している. なお, トポロジカル半金属やノードのある超伝導なども系の次元が d とすると $d - n$ 次元でトポロジカル数が定義でき, 非自明になっている場合があるがこの表には載せていない. (TRS:時間反転対称性, PHS:粒子-正孔対称性, CS:カイラル対称性, SC:超伝導, IQHI:整数量子ホール絶縁体, 2DTI:2 次元トポロジカル絶縁体, 3DTI:3 次元トポロジカル絶縁体, CBS: $Cu_xBi_2Se_3$)

特に 3 次元系では, 角度分解光電子分光で直接的にディラックコーンを観測できるので, 数多くの報告がある. 最近ではハーフホイスラー合金のトポロジカル絶縁体がみづかり [40], また有機物のトポロジカル絶縁体が第一原理計算で予言されるなど [41], トポロジカル絶縁体物質の報告は 2018 年現在も後をたたない.

トポロジカル絶縁体は時間反転対称性という離散的な対称性がある状況でのみトポロジカル数が定義でき, この点がこれまでの量子ホール系との大きな違いである. つまり, 波動関数のトポロジーに関する議論が対称性のもとへと拡張されたことを意味し, これ以降同様の議論は様々な対称性に対して拡張されていく. ハミルトニアンを対称性で分類することは不規則電子系におけるランダム行列理論の研究ですでに議論されていた [45]. 自由フェルミオン系では時間反転対称性, 粒子-正孔対称性, それらを組み合わせたカイラル対称性のもとで, 10 通りの対称性クラスがある. A.P. Schnyder ら [42, 43] と A. Kitaev [44] はそれぞれ各トポロジカルクラス, 空間次元においてトポロジカル相があるのか, ある場合トポロジカル数は Z になるのか Z_2 になるのか体系的に整理した. これをまとめたのが表 1.1 である. 1 列目は対称性クラス, 2-4 列目は各対称性を示す. 0 はその対称性がないことを示し, ある場合は各対称演算子の 2 乗の符号を示した. 時間反転演算子の 2 乗 $\mathcal{T}^2 = +1$ はスピン回転対称性がある場合で, $\mathcal{T}^2 = -1$ はスピン軌道相互作用などによりスピン回転対称性が破られている場合である. 粒子-正孔対称性に関しては, 演算子の 2 乗 $\mathcal{C}^2 = +1$ が

スピン回転対称性があるスピン 1 重項状態, $C^2 = -1$ がスピン回転対称性のないスピン 3 重項状態である. カイラル対称性についてはその有無を 1 と 0 であらわしている. 5-7 列目は各次元において定義できるトポロジカル数を示す. 8-10 列目は各対称性クラス, 次元に属する物質 (状態) を示している. これまで見てきた, 量子ホール絶縁体はクラス A に, トポロジカル絶縁体はクラス AII に属する. 粒子-正孔対称性がある系はまさに超伝導体であり, 同時に準粒子ギャップを持つことから, トポロジカル絶縁体同様にトポロジカル数が定義できる. トポロジカルに非自明な超伝導体=トポロジカル超伝導体については次節で詳しく見ていく. 表の 8 から 10 列目は, 実際にノンゼロのトポロジカル数を持つ物質をあげている. ここで, 「-」は対応するトポロジカル相がない場合, 「?」はそのトポロジカル相に属する具体的な系が見つかっていない場合である.

1.2.2 トポロジカル超伝導とマヨラナフェルミオン

超伝導体においても絶縁体同様にバンドギャップがあることから, トポロジカル数を定義することができる. ノンゼロのトポロジカル数を持つ超伝導体は今ではトポロジカル超伝導体呼ばれ, トポロジカル絶縁体同様に端もしくは表面状態をもつ (アンドレーエフ束縛状態). 量子ホール絶縁体からトポロジカル絶縁体への発展を, 時間反転対称性下への発展ととらえるならば, トポロジカル超伝導体への発展は, 粒子-正孔対称性下への発展ととらえることができる. 超伝導体におけるトポロジカル相 (トポロジカル超伝導) の研究は絶縁体とは別の文脈で発展してきた. とくに, M. Stone ら [46] や G.E. Volovik [47] は超流動 ^3He におけるトポロジカル相に関して 80 年代より議論している. また, 2000 年代に入ると N. Reed と D. Green は 2 次元のスピンレスカイラル p 波超伝導において非自明なトポロジに起因して特殊な端マヨラナ状態ができることを示している [48]. 最近では前節の周期表にも示したように, Sr_2RuO_4 などの非従来型超伝導の一部もトポロジカル超伝導の一部であると認識されるようになった. これらの物質の端状態はこれまで, それぞれの BdG ハミルトニアンを解いて, 他の物質もしくは真空との界面での散乱過程を議論することで理解されてきた. これらの端状態が非自明なトポロジに起因したものであることが示されたのが最近の発展である. また, 上記のトポロジカルな周期表の提案がトポロジカル物質とトポロジカル超伝導体の研究の交わった点といえる. ちなみに, 本論文では常伝導状態で波動関数がトポロジカルに非自明な構造を持つものをトポロジカル物質とよび, トポロジカルに非自明な超伝導体をトポロジカル超伝導体とよび区別している.

銅酸化物超伝導は 2 次元系で d 波超伝導が実現しており, 超伝導ギャップにノードを持つ. このため, ブリルアンゾーン全域でトポロジカル数は定義できない. しかし, 例えば d_{xy} 波を考えた場合, ある k_x に対してカイラル対称性を用いて定義できる一次元的なトポロジカル数 (巻き付き数) が定義できる [49]. 実際に, この巻き付き数がノンゼロになっており, これに対応して y 方向に端を作るとアンドレーエフ束縛状態が現れると理解できる. また, k_x を変えていくと, ノードをまたいだところで巻き付き数がゼロになる. このこと

から、ノードそのものがトポロジカルなオブジェクトであるともいえる。 p_x 波超伝導などに対しても同様であり、このようなノードのあるトポロジカル超伝導は表 1.1 中には示していない。トポロジカル超伝導という言葉はしばしばフルギャップの場合にのみ使われることがあるが、本論文ではこのようなノードがある系であってもトポロジカルに非自明になっている場合はトポロジカル超伝導と呼ぶ。

超伝導体においては粒子-正孔対称性より、 $E = 0$ で電子とその反粒子であるホールが同一であるとみなすことができる。粒子と反粒子が同等である粒子はマヨラナフェルミオンと呼ばれており、通常のフェルミ粒子やボーズ粒子とは異なり、二粒子の交換に伴い任意の位相が付く [50]。通常の s 波超伝導においては $E = 0$ で超伝導ギャップを持つので、マヨラナフェルミオンは実現できない。しかし、トポロジカルに非自明な超伝導体の場合、バンド間をつなぐように表面状態が現れることから、 $E = 0$ で電子とホールの等価な状態、つまり、マヨラナフェルミオンを実現することができる。マヨラナフェルミオンはニュートリノや暗黒物質の候補としても注目を集めているが、それを決定づける証拠は見つかっていない。このような粒子が物質中で準粒子励起として実現するというので (マヨラナ準粒子)、現在この研究分野は多くの注目を浴びている。また、マヨラナフェルミオンを量子演算に使う方法も提案されており、応用的側面からも興味を集めている [51]。

マヨラナ準粒子は非従来型超伝導の端状態としてだけではなく、従来型 s 波超伝導でも実現することは 2003 年にはすでに M. Sato により示されていた [52]。文献 [52] では 2 次元ディラック電子系の s 波超伝導中の磁束芯でマヨラナ準粒子が実現することが示されている。L. Fu と C. L. Mele は 2009 年にトポロジカル絶縁体の表面に s 波超伝導がしみ込んだより現実的な系で、同様にマヨラナ準粒子が実現することを提案した [53]。磁場下での s 波超伝導がしみ込んだ半導体ナノワイヤの端においてもマヨラナ準粒子があらわることが理論的に提案されており [54, 55, 56]、また、実験でもトンネルコンダクタンスのピークとして観測されている [57]。

1.2.3 トポロジカル結晶絶縁体/超伝導体

時間反転対称性や粒子-正孔対称性に対するトポロジカル相の分類が行われた後、同様の議論が結晶の持つ対称性下へと拡張された。そもそも、時間反転対称なトポロジカル絶縁体の Z_2 トポロジカル数を計算するうえで空間反転対称性が重要であることは、2007 年の段階ですでに L. Fu と C.L. Kane により指摘されている [58]。2008 年には J.C.Y. Teo, L. Fu, C.L. Kane によってミラーチャーン数が導入され、鏡映対称性下でのトポロジカル相について議論された [59]。また、2011 年には L. Fu が 4 重回転対称性と時間反転対称性下で定義できる Z_2 トポロジカル数を導入し、運動量の二次に比例する分散を持つ表面状態が実現することを理論的に示した [60]。ちなみに、トポロジカル結晶絶縁体 (Topological crystalline insulator) という用語が最初に導入されたのはこの論文である [60]。しかし、トポロジカル結晶絶縁体が注目を集めるきっかけとなったのは SnTe 系トポロジカル結晶絶縁

体の発見である。SnTe の結晶は面心立方格子であり、ブリルアンゾーン境界の L 点でバンド反転が起きている。 L 点は 4 つ、つまり、偶数個あるため、 Z_2 トポロジカル数は 0 である。しかし、(110) 鏡映面に対するミラーチャーン数は -2 になっており、これに対応して例えば (001) 表面を作ると鏡映対称線上に 2 つギャップレス点を持つダブルディラックコーンをもつ (詳細は第 3 章へ)。このことはまず、T. H. Hsieh らが理論的に予言した [61]。その後すぐに、SnTe [62]、やその類似物質 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [63]、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ [64] において、角度分解光電子分光の実験で直接的にダブルディラックコーンの存在が確認された。SnTe 系トポロジカル結晶絶縁体の特筆すべきところは、ディラックコーンが鏡映対称性のみによって守られており、電場やストレインといった鏡映対称性を壊す摂動によってギャップをあけることができる点である。実際に、電場によりディラックコーンを開閉することで、高速動作のトランジスタが実現できることが理論的に提案されている [65]。通常のトランジスタでは、ケミカルポテンシャルを変えてキャリア数を制御するが、トポロジカル結晶絶縁体を使った場合、フェルミ準位のバンドそのものを消すので、高いオンオフ比が期待できる。また、C. Fang らは、結晶にかかるストレインの方向によりギャップを開けるディラックコーンの数を変え、ホール伝導度を 3 つの値に切り替えらるデバイスを提案している [66]。

SnTe 系トポロジカル結晶絶縁体以外でも 2010 年代以降、結晶の持つ対称性のトポロジカル相への重要性が認識され、様々な提案が行われた [67, 68, 69, 70]。その中でも、超伝導状態におけるトポロジカル相に対して結晶の対称性の重要性が認識され、マヨラナフェルミオンの安定性と結晶の対称性の関係についての理解が進んだ [71, 72]。特に、Y. Ueno らはマヨラナフェルミオンが鏡映対称性に保護される条件を明らかにした [71]。鏡映対称性がある系では BdG ハミルトニアンを鏡映演算子を使ってミラー固有値 $\pm i$ の固有空間にブロック対角化することができる。彼らは、超伝導ギャップ関数が鏡映演算に対して奇の場合、各ミラー固有空間内で粒子-正孔対称性があり、ゼロエネルギーモードはマヨラナフェルミオンとしてふるまうことを明らかにした。一方ギャップ関数が鏡映演算に対して偶の場合は、粒子-正孔対称性がミラー固有空間をつなぐようなかたちで存在し、ゼロエネルギーモードはディラックフェルミオンとしてふるまうことを示した。

これまで、個別の系に対する研究を通して、結晶の持つ対称性が多様なトポロジカル相をもたらすことが認識されてきた。一方で、これらを統一的にみるためのトポロジカルな周期表の拡張も進んだ。2013 年には C. Chiu らが時間反転対称性、粒子-正孔対称性、カイラル対称性に加えて鏡映対称性がある場合、合計 27 のトポロジカルなクラスがあることを報告した [73]。また、翌年には K. Shiozaki と M. Sato が 2 回の操作でもとに戻る対称性 (鏡映対称性、空間反転対称性、2 回の回転対称性など) を考慮した場合、合計で 148 のクラスがあることを明らかにした [74]。さらに 2017 年にはグライド対称性などの非共形な対称性を入れた場合の周期表を完成させ、現在では 222 のクラスがあることがわかっている [75]。

最近では、グライド対称性のもとで定義できる Z_2 トポロジカル数が非自明な系で、ある運動量方向を見ると表面バンドとバルクバンドが完全に乖離している状況になることが報

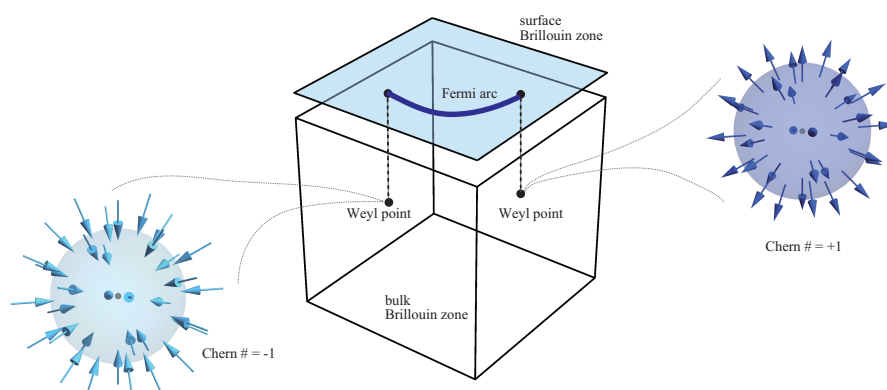


図 1.3 波数空間におけるワイル半金属の模式図. トポロジカルチャージ +1 と-1 をつなぐように表面フェルミアークをもつ.

告された (場合によっては分散をみると砂時計の形をしているので砂時計フェルミオンと呼ばれることもある)[76]. また, 実際に KHgX ($X=\text{As, Sb, Bi}$) がそのような表面状態を持つことが第一原理計算により明らかになっている [77]. 具体的な物質の提案はまだないが, 超伝導状態においても同様にグライド対称性を使うことで砂時計型のアンドレーエフ束縛状態を実現できることが明らかになっている [78].

1.2.4 トポロジカル半金属

超伝導体におけるノード同様, ある種の常伝導物質はトポロジカルに保護されたバルクギャップレス点をもち, トポロジカル半金属と呼ばれる [79, 80]. これらの物質ではバルクのトポロジーが非自明であることに起因して, バルクギャップレス点を結ぶような表面状態を同時に持つ (例外あり). 以下では点状のギャップレス領域をもつ, ワイル半金属とディラック半金属について詳しく見ていく. ちなみに, 本論文では深く言及しないが, 線状のギャップレス領域をもつノーダルライン半金属というものも存在する.

ワイル半金属

ワイル半金属は縮退のないコーン型のエネルギー分散 (ワイルコーン), 2重縮退のバンド接触点 (ワイル点) を持つ物質である [79, 80, 81]. ワイル半金属はエネルギーバンドの縮退の有無で定義上はディラック半金属と区別される. 時間反転対称性と空間反転対称性が同時に存在する場合, ブリルアンゾーン全域でエネルギーバンドは必ず二重縮退する. つまり, ワイル半金属では時間反転対称性と空間反転対称性のすくなくともどちらかが破れ

ている状況で実現する。ワイル点近傍の電子状態は 3 次元系で、

$$H_w = -\mu\hat{\sigma}_0 \pm v(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.14)$$

とかくことができる。ここで、 $\hat{\sigma}$ はスピン自由度を表す。このハミルトニアンに興味深いところは、 μ , \mathbf{k}_0 , v のいずれのパラメータを動かしてもワイル点を取り除くことができないことである。 μ を変えることはワイル点のエネルギーを、 \mathbf{k}_0 は運動量空間のワイル点の位置を、 v はワイルコーンの傾きを変えるだけで、ワイル点を取り除くことは決してできない。このことは、パウリ行列の数と運動量空間の次元が一致していることに起因しており、2 次元系ではこのような安定なワイル点は存在できない。

3 次元系のワイル点はトポロジカルなオブジェクトでもある。ハミルトニアン (1.14) の \mathbf{k}_0 点回りのスピンの構造を見てみると図 1.3 のように、 \mathbf{k}_0 点を中心にスピンが湧き出している構造を持つ。一方で $-\mathbf{k}_0$ 点回りではスピンの向きが吸い込まれるような構造をもつ。このようなスピン構造は、二つの点を混ぜ合わせることでしかほどこくことができない。実際に、湧き出し点と吸い込み点の回りで、ベリー曲率の積分をとるとそれぞれ +1 と -1 のトポロジカルチャージを持っていることがわかる。ワイル半金属はこの非自明なトポロジカル構造の帰結として表面状態を持つ。二つのワイル点をつなぐ線と平行方向に表面を作ると、二つのワイル点の射影点をつなぐようにアーク上の表面状態が現れる (図 1.3)。

ハミルトニアン (1.14) に対して、 $v'(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\sigma_0$ という項を加えることができる。この項はもちろん、ワイル点を取り除くことはないが、 $v' > v$ を満たす場合、ワイルコーンが傾き、ワイルポイントは電子ポケットとホールポケットの接触点となる。このように傾いたワイル半金属はタイプ II ワイル半金属とよばれ、前述の傾いていないワイルコーンを持つタイプ I ワイル半金属とは区別される [82]。

ディラック半金属

ディラック半金属は 4 重縮退をしたディラック点を持ち、ディラック点近傍で線形のエネルギー分散を持つ物質である [79, 80]。グラフェン等のディラック点をもつ 2 次元物質も広い意味ではディラック半金属といえるが、本論文では 3 次元物質についてのみ言及する。ディラック半金属にはいくつか種類があるが、まず、広義の分類で対称性に保護されていないディラック点を持つものと、保護されたディラック点を持つものがある。通常絶縁体においてスピン軌道相互作用の強さなどを変えていくことで、バンドが反転し、トポロジカル絶縁体にトポロジカル転移する。ちょうどこの転移点で 4 重縮退したディラック点が見られるが、このディラック点是对称性により保護されていない [79, 80]。このようなディラック点をもつものはアキシデンタルなディラック半金属とよばれ、例えば $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ の組成 x を変えることで実現する [59, 83]。一方で、対称性によって保護されたディラック点をもつディラック半金属も存在する。図のように二つのバンドが交差した場合、通常ではバンド交差点で、エネルギーギャップをあける。しかし、バンド反転が 3 回、4 回、6 回回転軸上で起こった場合、各対称性の部分空間でトポロジカル数が定義でき、バンドギャップを開け

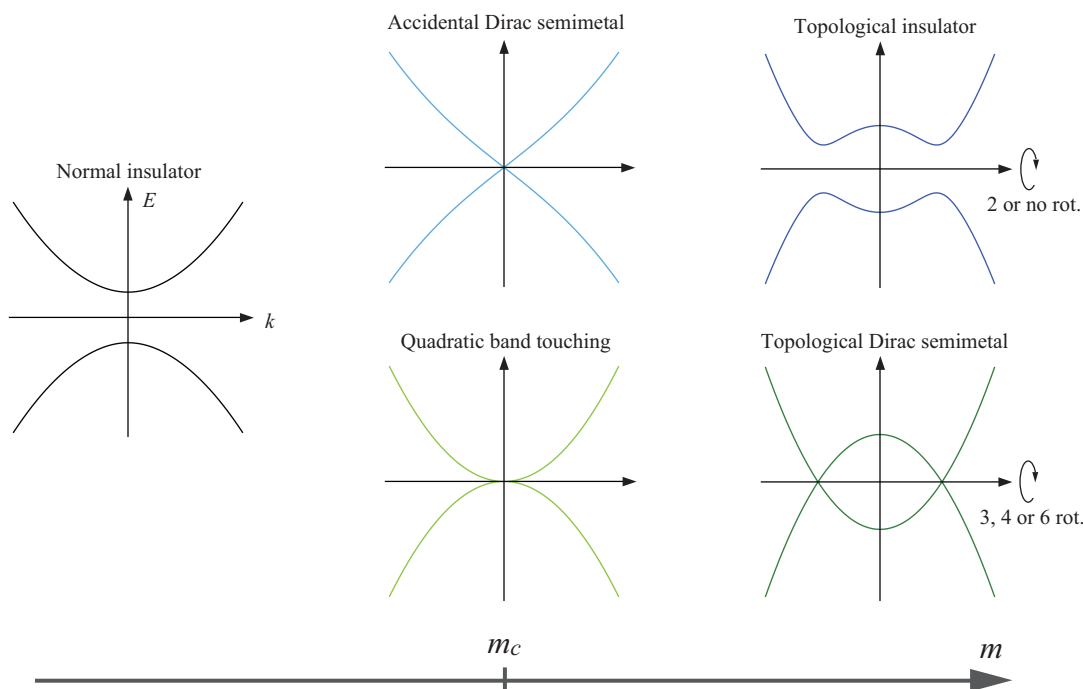


図 1.4 通常絶縁体からトポロジカル絶縁体，トポロジカルディラック半金属への変化

ない [84]. この場合のディラック半金属はトポロジカルディラック半金属とも呼ばれ，そのディラック電子性は対称性を破らない摂動に対して強い．一般的に回転対称性のみに保護されたディラック半金属は，回転軸上に二つのディラック点をもつ．このようなディラック半金属はディラック点を繋ぐ表面状態をもつ．回転対称性に加えて，非共形な対称性に保護されている場合は時間反転対称点に一つのディラック点を持つ場合もある．ディラック半金属の電子状態は，4重縮退点を構成するために，最低でも 4×4 のディラック方程式で記述する必要がある．つまり，スピン自由度に加えて，軌道などの別の自由度を考える必要がある．トポロジカルなディラック半金属は，この軌道自由度でさらに分類することができる [85]. 具体的には，空間反転操作で (i) 変換を受けないもの，(ii) 二つの有効軌道が入れ替わるもの，(iii) 2つの有効軌道は入れ替わらないがそれぞれのパリティが異なり片方の軌道成分にマイナス符号がつくもの，の3通りがありえる．これらのディラック半金属の空間反転操作はそれぞれ軌道の自由度を σ として， $P = \sigma_0, \sigma_x, \sigma_z$ で表すことができる．各ディラック半金属はそれぞれフェルミ面上で特徴的なスピンや軌道構造をもち，内因性の超伝導や接合系の輸送現象に違いがでると考えられる． $P = \sigma_z$ のディラック半金属として Cd_3As_2 [86, 87, 88, 89, 90] や Na_3Bi [91, 92, 93] があげられる．ワイル半金属同様に傾いたディラックコーンを持つタイプ II ディラック半金属も存在し，実際に PdTe_2 [94], PtSe_2 [94], VAl_3 [95], KMgBi [96] などを実現していると考えられている．また，第一原理計算により， θ - TaN [97], ZrTe [98], RERh_6Ge_4 ($\text{RE}=\text{Y, La, Lu}$) [99] は3重， CoSi [100] では6重のバルク縮退点を持つことが指摘されている． Ba_3SnO ではフェルミ準位近傍でエ

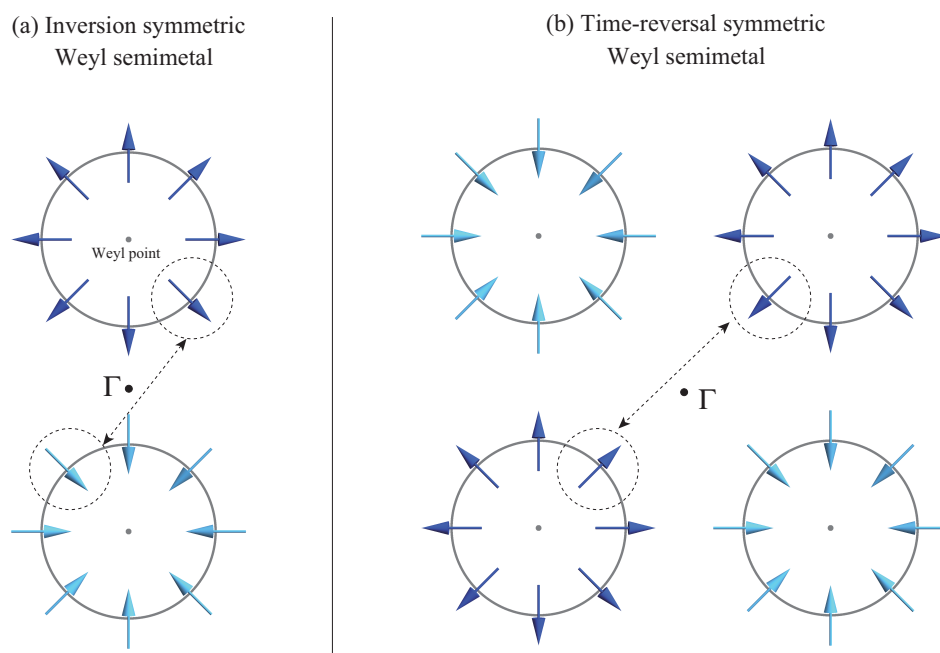


図 1.5 (a) 空間反転対称な, (b) 時間反転対称なワイル半金属のフェルミ面上のスピ構造. スピンの色の違いは, 各ワイル点のチャーン数の符号の違いに対応する.

エネルギーの異なるディラック点を複数もつことが指摘されている [101].

1.3 トポロジカル物質における超伝導

トポロジカル物質は, フェルミ面上で特異なスピンや軌道構造を持つ. 最近の研究でトポロジカル物質の特異なスピンや軌道構造がスピン 3 重項超伝導などの非従来型超伝導状態を安定化することがわかってきた. そのため, トポロジカル物質は非従来型超伝導体を見つける最高のプラットフォームとして認識されている. また, トポロジカル物質は常伝導状態ですでに特異な表面状態をもつ. このような系でトポロジカル超伝導が実現した場合, 超伝導由来のアンドレーエフ束縛状態と常伝導状態の表面状態が混ざることによって特異な分散を持つことがわかっている. アンドレーエフ束縛状態の分散が変わること自体は物理的にまったく新しい現象を引き起こすわけではない. しかし, トンネル分光で超伝導状態のペア対称性を明らかにする上では, アンドレーエフ束縛状態の分散は非常に重要である. トポロジカル絶縁体, トポロジカル結晶絶縁体の超伝導は本論で詳しく見ていくが, ここでは一例としてワイル半金属の超伝導についてみていく. 最終節では, これまでに超伝導が観測されているトポロジカル物質についてまとめる.

1.3.1 ワイル半金属における超伝導

ワイル半金属は縮退のないコーン型のエネルギー分散（ワイルコーン）を持つ物質である。ワイル半金属はエネルギーバンド縮退の有無で定義上はディラック半金属と区別される。つまり、縮退を解くため時間反転対称性と空間反転対称性のすくなくともどちらかが破れている。どちらの対称性も破れている場合 \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ に常に状態があるわけではなく、クーパー対がノンゼロの全角運動量を持つ。BCS 理論に則る限り、このような場合はエネルギー的に不安定で超伝導自体がおこりにくい。このため以下では時間反転対称性と空間反転対称性のどちらかが破れている場合、特に最も非従来型超伝導が実現しやすいと考えられる時間反転対称性の破れたワイル半金属について詳しくみていく。以下の議論は M. Sato の文献 [102] における議論を参考にしていく。

ワイル半金属におけるトポロジカルチャージはブリルアンゾーン全体でキャンセルしなければいけない (Nilsen-Ninomiya の定理 [103])。つまり、ワイル半金属はお互い逆符号のトポロジカル数のペアのワイルコーンをもつ。時間反転対称性が破れ空間反転対称性がある場合最小で 2 つのワイル点を持ち、逆の時間反転対称性が破れていて空間反転対称性がある場合は最小で 4 つのワイル点を持つ。このようなワイル半金属にキャリアがドーピングされた場合、それぞれ図 1.5 のようなフェルミ面を持ち、そのフェルミ面上で図のようなスピン構造をもつ。超伝導状態は二つの \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ の電子が対を組むことで実現する (BCS 理論)。図 1.5 の波線で示すように、空間反転対称性なワイル半金属の場合は、クーパー対のスピン構造は必ず平行になり、時間反転対称な場合は同構造は必ず反平行になる。スピン 1 重項対のスピン構造は反平行であることから、空間反転対称性があるワイル半金属中では自然のスピン 1 重項対が抑制される。このことから、空間反転対称なワイル半金属ではスピン 3 重項対のような非従来型超伝導が実現しやすいと考えられている。

空間反転対称なワイル半金属についてもう少し詳しく見ていく。空間反転対称なワイル半金属はスピン自由度を \hat{s} 、ワイルコーン自由度を $\hat{\tau}$ とし、

$$H_W(\mathbf{k}) = v(\mathbf{k}\hat{\tau}_z - k\hat{\tau}_0)\hat{s} - \mu\hat{\tau}_0 \quad (1.15)$$

とかくことができる。ここで、 μ はケミカルポテンシャルである。また、この系の空間反転操作は $P = \tau_x$ である。超伝導状態を記述する BdG ハミルトニアンを

$$\hat{H}_{\text{BdG}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_W(\mathbf{k}) & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^\dagger & -\hat{H}_W^*(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (1.16)$$

と定義する。空間反転対称なワイル半金属のようにスピン以外の 2 自由度がある系では、波数に依存しない範囲で次の 6 つのペアポテンシャルを考えることができる。

$$\Delta_0\hat{\tau}_0\hat{s}_0, \Delta_0\hat{\tau}_z\hat{s}_0, \Delta_0\hat{\tau}_x\hat{s}_0, \Delta_0\hat{\tau}_y\hat{s}_x, \Delta_0\hat{\tau}_y\hat{s}_y, \Delta_0\hat{\tau}_y\hat{s}_z, \quad (1.17)$$

このようなペアが可能な理由は本論で詳しく述べているのでここでは省略する。最初の 3 つのペアポテンシャルはスピンシ 1 重項対で、後ろの 3 つはそれぞれ d ベクトルが x, y, z

を向くスピン3重項ペアである。前述のとおり、重心運動量がゼロのペアポテンシャルを考えるとスピン1重項状態はワイル半金属のスピン構造と一致しないので超伝導ギャップをもたない。スピン3重項の超伝導ペアは一般的に方向によりスピン構造が異なり、 d ベクトルと平行方向のスピン量子化軸で見ると反平行状態であり、 d ベクトルと垂直方向のスピン量子化軸で見ると平行状態となる。 $\Delta_0 \hat{r}_y \hat{s}_z$ を例にとると d ベクトルは z 方向を向いており、 z 方向のスピン構造は反平行、 x, y 方向のスピン構造は平行となっている。ワイル半金属のスピン構造を見ると z 軸上ではスピンは z 方向に固定されており、 $+k_z$ と $-k_z$ のスピンは平行となっている。このように z 軸上ではワイル半金属のスピン構造と超伝導ペアのスピン構造が一致していない。このため z 軸上にはポイントノードを持つ。一方で、図 1.5 のようにスピンの x や y 方向に完全に向いている運動量ではスピン構造が完全に一致する。このため、この点では最大の Δ_0 の超伝導ギャップを持つ。ワイル半金属ではトポロジカルな理由により、フェルミ面上のどこかで、 x, y, z のいずれかのスピン成分のみを持つ点が存在する。このため、他のスピン3重項ペアを考えた場合も、必ずフェルミ面上のどこかにノードをもつ。ここではワイル半金属と超伝導ペアポテンシャルのスピン構造に着目し、超伝導ギャップ構造を議論してきたが、0次元の Z_2 トポロジカル数を導入することで、数学的により厳密に示すこともできる [102]。詳細には踏み込まないがその帰結としていえることは、平進対称で空間反転対称なワイル半金属中では、スピン1重項の超伝導は実現せず、超伝導ギャップ上にポイントノードをもつスピン3重項超伝導が実現する。

ワイル半金属中の超伝導については、重心運動量をもつ場合の超伝導、いわゆる FFLO 状態、の場合も議論されている。G.Y. Cho ら [104] と H. Wei ら [105] はそれぞれ、擬スピン基底で描かれた 2×2 の有効モデルを使い、フルギャップ、スピン1重項、FFLO 状態とポイントノード、スピン3重項、BCS 状態のどちらが安定か議論している。その結果、フルギャップ、スピン1重項、FFLO 状態が安定であることを示した。また、G. Bednik らは、トポロジカル絶縁体と通常絶縁体のヘテロ構造でのワイル半金属の超伝導を議論している [106]。この文献では、ノードがあるにも関わらず、スピン3重項状態がより安定的になることを示している。ちなみに、G.Y. Cho らや H. Wei は FFLO 状態が安定であることを示したが、彼らのモデルではフェルミ面は球に近い形をしている。しかし、実際の物質ではフェルミ面はワイル点の周りで異方性が強く、つまり、 $\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}$ と $\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}$ に常に状態があるわけではなく、FFLO 状態はより不安定になるのではないかと考えられる [107]。B. Lu らは時間反転対称なワイル半金属における超伝導表面において、常伝導状態のフェルミアーキにより、運動量空間で十字型の、ゼロエネルギーアンドレーエフ束縛状態が形成されることが明らかになっている [108]。また、M. Alidoust らは傾いたワイルコーンをもつタイプ II ワイル半金属についても議論しており、タイプ I からタイプ II への構造転移に伴い超伝導状態におけるノードや表面状態も大きく変化することが示されている [109]。上記の例は空間反転対称なワイル半金属についての研究であるが、時間反転対称なワイル半金属の超伝導についても議論されている [110]。

母物質	物質	トポロジカル超伝導性	備考	文献
TI	Bi_2Se_3	H_{c2} が異常	圧力下 (11GPa-)	[111]
TI	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	ネマティック SC[112, 113]	ZBCP も観測 [114]	[115]
TI	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	ネマティック SC?[116]		[117]
TI	$\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	ネマティック SC?[118, 119]	TRS が破れている?[120]	[120]
TI	$\text{Cu}_x(\text{PdSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$	ノード (比熱)[121]	2 次元的フェルミ面 [122]	[121]
TI	Bi_2Te_3	未確認	圧力下 (3GPa-)[123]	[124]
TI	$\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$	未確認		[125]
TI	$\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$	未確認	ホールポケット	[126]
TI	Sb_2Te_3	未確認	圧力下 (4GPa-)[127]	[127]
TI	Tl_5Te_3	未確認	Sn ドープでも SC 転移	[128]
TI	$\alpha\text{-PdBi}$	ノード (T_1^{-1})[129]	NCS	[130]
TI	PdBi_2	未確認	構造異性体あり (α, β)	[131]
TI	$\text{APtBi}(A=\text{Y}, \text{Lu}, \text{La})$	$A=\text{Y}$:ZBCP 観測 [132]	ハーフホイスラー, NCS	[133, 134, 135]
TI	BPdBi	未確認	ハーフホイスラー, NCS	[136, 137]
	$(B=\text{Y}, \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ce})$			[138, 139, 140]
TCI	$\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$	ZBCP 観測 [141]	Pd ドープでも SC 転移	[142]
DS	Cd_3As_2	ZBCP 観測 [143, 144]	圧力下 (8.5GPa-)[145]	[143, 144, 145]
DS	Au_2Pb	未確認	ZBCP 観測 [146]	[147]
DS	PdTe_2	未確認	第一種 SC[148]	[149]
DS	$\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$	未確認		[150]
DS	BaMnBi_2	未確認	圧力下 (2.6GPa-)	[151]
WS	TaAs	ZBCP 観測 [152]	チップ圧力で SC 転移 [152]	[152]
WS	MoTe_2	未確認	圧力下で T_c 上昇 [153, 154]	[153, 154]
WS	WTe_2	未確認	圧力下 (10.5GPa-)[155]	[155]
NLS	PdTaSe_2	未確認	NCS	[156]

表 1.2 超伝導が観測されているトポロジカル物質: 文献は超伝導の観測を報告したものをあげている. [TI: トポロジカル絶縁体, TCI: トポロジカル結晶絶縁体, DS: ディラック半金属, WS: ワイル半金属, NLS: ノーダルライン半金属, SC: 超伝導 (体), ZBCP: ゼロ電圧コンダクタンスピーク, TRS: 時間反転対称性, NCS: 空間反転対称性がない]

1.3.2 超伝導転移が確認されているトポロジカル物質

これまで様々なトポロジカル物質が超伝導状態になることが確認されている. またその一部についてはトポロジカル超伝導を示す実験も報告されている. 表 1.2 に超伝導転移したトポロジカル物質の一覧を示す. この表にあげた物質はいずれもキャリアドープによりバルクフェルミ面を持つか, はじめからバルクフェルミ面を持つ物質であり, 表面準位のみ超伝導は観測されていない. トポロジカル物質の表面状態に超伝導を近接効果でしみ込ませた場合の研究も多数存在するが, ここでは内因性の超伝導に焦点をあてる. 表の右端の文献は各物質で超伝導転移を報告した文献をあげている [ゼロ抵抗と (か) マイスナー効果の観測]. 「トポロジカル物質の超伝導」という切り口で超伝導の研究が行われるようになったのは 2010 年に入ってからである. そのため, 物質によっては超伝導の観測がトポロジカル物質と認識される前に別の文脈で行われている場合がある.

トポロジカル物質の中で最初に超伝導転移するのが報告された物質は電子ドープされたトポロジカル絶縁体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ である [115]. この物質と $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [117], $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [118, 119] ではネマティック超伝導という結晶のもつ回転対称性を自発的に破った超伝導が実現していることが報告されており (非自明なトポロジカル構造を持っているのでトポロジカル超伝導でもある), 特に注目を浴びている [112, 113, 114, 116, 118, 119]. これらの物質は

本論文の主要テーマであり、第 2 章で詳しくみていくのでここでは省略する。他にトポロジカル絶縁体で超伝導転移するものとして、 $\text{Cu}_x(\text{PdSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$ があげられる。この物質は二次元的なフェルミ面をもち、バルクと表面どちらのバンドもフェルミ準位にかかっていることが報告されている [122]。超伝導転移温度は $T_c = 2.85\text{K}$ であり、またサンプルによってはほぼ 100% の超伝導体積分率が実現できている [121]。電子比熱測定結果からは、 C_{el}/T が低温で線形の立ち上がりを見せており、ラインノードを持つトポロジカル超伝導体の可能性が指摘されている [121]。 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 は表面ディラックコーンを持つトポロジカル絶縁体として有名であるが実際の物質ではそれぞれ電子とホールキャリアをもち、金属状態になっている。 Bi_2Se_3 は 11GPa 以上 [111]、 Bi_2Te_3 は 3GPa 以上の圧力下で超伝導転移することが知られている [123, 124]。特に Bi_2Se_3 は上部臨界磁場が s 波超伝導を仮定した計算では説明できず、非従来型超伝導の可能性が指摘されている [111]。また、 Bi_2Te_3 においては Pd や Tl をドープした系 $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ($x=0.15, 0.3, 0.5$)、 $\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ において圧力をかけなくても、それぞれ $T_c = 5.5\text{K}$ [125] と $T_c = 2.3\text{K}$ [126] で超伝導転移することが確認されている。また、 Tl_5Te_3 においても超伝導が観測されている [128]。この物質は Z_2 トポロジカル数が非ゼロとなり表面状態を有するので表中では分類上トポロジカル絶縁体としている。しかし、実際は複雑なバンド構造をしており、フェルミ準位には反転しているバンド以外のバンドもかかり完全に金属状態となっている。このような物質の超伝導を議論するには、時間反転対称点近傍の有効モデルが使えず、多バンドモデルを使う必要があることから、これまで理論的側面からの研究はあまり行われていない。 Bi-Pd 合金、 $\alpha\text{-PdBi}$ と PdBi_2 もノンゼロの Z_2 トポロジカル数に起因する表面状態をもち [157, 158]、かつ超伝導転移することが報告されている [130, 131]。 $\alpha\text{-PdBi}$ は空間反転対称性が破れている。空間反転対称性が破れている場合、スピン 1 重項と 3 重項が混ざり、スピン 3 重項が支配的である場合、トポロジカル超伝導となる [159]。このような理由から $\alpha\text{-PdBi}$ はトポロジカル超伝導候補として注目されているが、今のところは、核磁気共鳴法による T_1^{-1} の温度依存性の結果がノードの存在を示唆しているのみである [129]。 PdBi は α 相と β 相の構造異性体どちらも Z_2 トポロジカル数がノンゼロであることに対応した表面状態を持つ。特にこれまで β 相の超伝導に関する研究が多く行われてきた。操作型トンネル顕微鏡 [160] や、ポイントコンタクト [161]、ミューオンスピン [162] の実験結果はフルギャップ超伝導を示している。また、トンネルコンダクタンスの測定では、低透過率の走査型トンネル顕微鏡、高透過率のポイントコンタクト、いずれの実験においても表面アンドレーエフ束縛状態は観測されていない [160, 161]。 α 相は他の Pd-Bi 合金とことなり表面状態がフェルミ準位にかかっているが [158]、磁場侵入長の測定結果は従来型 s 波超伝導でよく説明できている [163]。

APtBi ($A=\text{Y, Lu, La}$) や BPdBi ($B=\text{Y, Lu, Ho, Er, Tm, Ce}$) 等の三元ハーフホイスラー合金は Γ 点においてゼロギャップ状態になっている。これはギャップレス点はトポロジカルに保護されたものではないが、立方晶の持つ対称性に要請されたものである。上記の物質

は結晶構造をゆがめるなどして対称性を壊した場合にトポロジカル絶縁体になることが示されており、また、超伝導転移することが明らかになっている。特に YPtBi では非従来型超伝導状態を示唆する実験結果が複数報告されている。上部臨界磁場の温度依存性はフルギャップ s 波超伝導状態よりポイントノードを持つ超伝導状態の計算結果の方がよく説明できている [164]。また、磁場侵入長の温度依存性はラインノードの存在を示唆している [132]。さらに、ポイントコンタクトによるトンネルコンダクタンスの測定ではアンドレーエフ束縛状態に起因するとみられるゼロ電圧コンダクタンスピークが観測されている [132]。これらのハーフホイスラー系では空間反転対称性が破れているため、反対称スピン軌道相互作用が存在する。そのため、母物質が例えば LaPdBi などのトポロジカル絶縁体に転移しない物質でも非従来型超伝導を実現する可能性は高い。トポロジカル結晶絶縁体では In をドーブした SnTe で超伝導状態になることが知られている。この物質については第 3 章で詳しくみるのでここでは省略する。

ディラック半金属においても複数の物質ですでに超伝導が観測されている。Cd₃As₂ では圧力下で超伝導転移することが報告されている [145]。この物質は 4 回回転対称性に保護されたバルクディラック点を持つが、圧力下で 4 回回転対称性を破る構造転移を起こし超伝導が観測されている状況ではディラック点にはギャップが開いていると考えられている。また、2 つのグループがポイントコンタクトの実験で表面状態に起因すると思われるゼロ電圧コンダクタンスピークを観測しており、トポロジカル超伝導が実現している可能性がある [143, 144]。なお、ポイントコンタクトの実験は、圧力下で行われていないが、測定用のチップによる圧力が超伝導を誘起していると解釈されている。また、2 軌道モデルを使った理論計算の結果、ポイントノードをもつトポロジカル超伝導状態が表面状態の実験をよく説明することが示されている [165]。同モデルによる解析の結果、ポイントノードをもつトポロジカル超伝導状態は Cd₃As₂ の持つフェルミ面上の軌道構造と一致し、軌道間引力が強い状況で安定化されることが示されている [165, 166]。これは、ディラックコーンを構成する低エネルギーのバンドが s 軌道と p 軌道という異なる軌道からなっていることに起因している。Au₂Pb においても $T_c = 1.2K$ の超伝導が観測されている [147]。この物質でもポイントコンタクトによるトンネルコンダクタンスでゼロ電圧コンダクタンスピークが観測されている [146]。また、フェルミ面上の擬スピンのねじれた構造をしており、この構造により何らかのトポロジカル超伝導が安定化されることが示唆されている [146]。上述の 2 つのディラック半金属は通常のディラックコーンをもつタイプ I ディラック半金属であるが、傾いたディラックコーンを持つタイプ II ディラック半金属である PdTe₂ でも超伝導が報告されている [149]。表 1.2 中の他の超伝導はいずれもタイプ II 超伝導であるが、PdTe₂ はこれまで報告されたトポロジカル物質の中で唯一のタイプ I 超伝導体である [148]。

ワイル半金属では TaAs [152], MoTe₂ [153], WTe₂ [155] において超伝導が観測されている。これらの物質はいずれも時間反転対称なワイル半金属である。TaAs はタイプ I ワイル半金属であるが、他の二つは傾いたワイルコーンを持つタイプ II ワイル半金属である。

TaAs はこれまで超伝導転移が報告されていなかったがコンダクタンス測定時の PtIr チップによる圧力によって超伝導転移することが報告されている [152]. また, 超伝導状態のトンネルコンダクタンスの測定ではゼロ電圧ピークを含む特異なスペクトルを見せており, 表面状態の存在が示唆されている [152]. MoTe₂ においては, 常圧下での T_c は 0.1K であるが, 圧力により T_c が上昇し, 11.7GP の圧力下で最大 $T_c = 8.2K$ が報告されている [154]. WTe₂ は 10.5GPa 以上の圧力下で超伝導転移が報告されている [155]. ノードルライン半金属である PdTaSe₂ [167] においても超伝導が観測されている [156]. 磁場侵入長 [168], 熱伝導度 [169] の実験結果はフルギャップ超伝導の可能性を示唆している. ドープされたノードルライン半金属はドーナツ状のフェルミ面を持ち, その特異なフェルミ面とスピン構造がトポロジカル超伝導を安定化する可能性がある.

表 1.2 のように, これまで多くのトポロジカル物質が超伝導転移することが明らかになってきた. 新しいトポロジカル物質の発見は今でも続いており, 同時に超伝導転移の報告も相次いでいる. Cu_xBi₂Se₃ の超伝導は 2010 年に観測され, すでに発見から 7 年が経過している. そのため, 複数の実験や理論からネマティック超伝導の可能性が指摘され, より確固たるものになってきている (詳細は第 2 章へ). しかし, 他の既存の物質についての超伝導特性はまだ未解明な点が多くある. 特に, トポロジカル超伝導性に関してはポイントコンタクトによるゼロ電圧コンダクタンスピークの観測や上部臨界磁場の異常などにより示唆される場合がほとんどで, さらなる実験による検証が必要である. 特にポイントコンタクトによる実験はコンタクト接地面で組成が変化し別の物質になっている場合や SNS 接合などの接合ができていない場合も考えられる. トポロジカル超伝導を確認する最も明確な手段は表面状態を直接観測することである. しかし, 現在の角度分解光電子分光では銅酸化物超伝導体の表面状態の観測もできていないため, さらなる技術の進歩が必要である.

第 2 章

トポロジカル絶縁体の超伝導状態におけるバルク電子特性

第 2 章ではドーピングした 3 次元トポロジカル絶縁体における超伝導現象について議論する。トポロジカル絶縁体はスピンと 2 つの軌道を基底とした 4×4 のディラックハミルトニアンで記述できる。このような 2 軌道モデルには軌道内、軌道間で特徴づけられる 6 つの波数に依存しないペアポテンシャルを仮定できる。本研究では、各ペアポテンシャルを仮定した場合、どのような超伝導ギャップや d ベクトルを持つか Bogolubov de Gennes ハミルトニアンを解析することで明らかにする。また、実験的に超伝導が観測されている $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ において各ペアポテンシャルが実現した場合の電子比熱、スピン帯磁率、角磁気緩和率の温度依存性を計算する。その結果、これらの物理量の測定を組み合わせることによって実際に実現している超伝導状態を完全に区別できることを示す。さらに、最近の実験結果と比較することで、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で実現している超伝導状態について議論する。

関連論文

1. Tatsuki Hashimoto, Keiji Yada, Ai Yamakage, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka,
Journal of the Physical Society of Japan 82, 044704 (2013)
2. Tatsuki Hashimoto, Keiji Yada, Ai Yamakage, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka,
Superconducting Science and Technology 27, 104002 (2014).

2.1 導入

トポロジカル絶縁体における超伝導は 2010 年に 3 次元トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 に Cu をドーブした系 ($\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$) で初めて観測された [115]. その後すぐ, 大阪大学のグループによりポイントコンタクトにおけるトンネルコンダクタンスの測定で, 同物質においてゼロ電圧コンダクタンスピークが観測された [114]. 理論計算との比較により, 観測されたゼロ電圧ピークは表面マヨラナモードに起因するものであることが指摘され, 以降 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ トポロジカル超伝導体候補物質として注目され始めた [114]. 3 次元トポロジカル絶縁体における超伝導の理論研究は 2009 年の L. Fu と E. Berg にらに始まる [170]. 彼らは, 以下に詳しくみる, 3 次元トポロジカル絶縁体を記述する 2 軌道モデルにおいて実現しうる超伝導状態を議論した. 彼らは軌道間, 軌道内引力に関して超伝導相図を示し, 軌道間引力が強い状況でフルギャップスピン 3 重項超伝導が実現することを示した (以下で定義する Δ_2 状態). 一般的に, Δ_2 ペアのようなフルギャップ状態奇パリティ超伝導体の表面モードはコーン状の分散を持ち, この場合のトンネルコンダクタンスはゼロ電圧ディップとなる. しかし, トポロジカル絶縁体における超伝導の場合は常伝導状態においても表面状態を持ち, この表面状態が, 超伝導状態で現れる表面状態と混成することで, 従来のコーン型から図のようなねじれた形状になる. この 2 つの状態間でちょうどフラットライクなバンドが現れ, このフラットライクなバンドに起因して, ゼロ電圧コンダクタンスピークが出ていると解釈が示された [171, 172]. また, Fu-Berg の相図には出てきていないが, 面内にポイントノードを持つスピン 3 重項ペア (Δ_4) を仮定した場合でも, ノード間にフラットバンドが現れ, 実験で観測されているゼロ電圧ピークを説明できることが示されていた [172].

ポイントコンタクトにおける実験が $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ がトポロジカル超伝導体であることを示唆している一方で, 2012 年アメリカの NIST を中心とするグループによる STM/STS における実験で従来型 s 波超伝導を示唆する結果が報告された [173]. このように表面状態に関する実験で矛盾する結果が出ている中で, 表面以外の他の物理量から $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で実現している超伝導状態を確認する方法ないかと考えたのが本研究を始めたきっかけである. 我々はバルク物理量, 特に超伝導ギャップ構造を特に反映する電子比熱と核磁気緩和率, クーパー対のスピン構造を反映するスピン帯磁率に注目した. なお, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で実現している超伝導については理論 (本論を含む), 実験双方から発展があった. その内容は 2.7 章で詳しく述べる.

2.2 計算モデル

ここでは, 3 次元トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 を記述する 2 軌道モデルとその 2 軌道モデルをベースにした超伝導状態のモデルを導入する.

2.2.1 常伝導状態

Bi_2Se_3 の結晶は D_{3d} 群に属しており図のような構造を持つ。ユニットセル内には3つの Se と 2 つの Bi があり Se-Bi-Se-Bi-Se の層状構造を持つ。各層間は弱いファンデルワールス力で結合している。低エネルギーのバンドは上部の Se と Bi の p_z 軌道が混成したものと下部の Se と Bi の p_z 軌道の混成したものからなり、本論文ではこの二つの軌道を基底としてモデルハミルトニアンを考える。 $k \cdot p$ 理論より Bi_2Se_3 のモデルハミルトニアンは以下のようなスピンと二つの軌道を考慮した 4×4 の行列でかくことができる [170].

$$H_0(\mathbf{k}) = c(\mathbf{k}) + m(\mathbf{k})\sigma_x + v_z k_z \sigma_y + v(k_x s_y - k_y s_x)\sigma_z, \quad (2.1)$$

$$m(\mathbf{k}) = m_0 + m_1 k_z^2 + m_2(k_x^2 + k_y^2), \quad (2.2)$$

$$c(\mathbf{k}) = -\mu + c_1 k_z^2 + c_2(k_x^2 + k_y^2). \quad (2.3)$$

ここで、 $\sigma_i (i = 0, x, y, z)$ と $s_i (i = 0, x, y, z)$ はそれぞれ軌道とスピンの自由度を表すパウリ行列である。

構造解析の結果によると Cu は層間に挿入されるだけでなく、いくつかの構造を作ることが知られている。角度分解光電子分光の実験で Cu がドーブされた前後のスペクトルが得られているが、ドーブ前後でトポロジカルな表面バンドを含むフェルミ面近傍のバンド構造に変化がなく、単にケミカルポテンシャルの大きさが変わっていると考えられている [174]. このことから本論文でも Cu ドーブの効果としては単に電子ドーブによるケミカルポテンシャルの変化のみとする。なお、S. C. Zhang らが最初に導入したハミルトニアンは二つの p_z 軌道の結合、反結合軌道を基底としているため、本論文のものとはハミルトニアン行列は異なるが、これらのモデルはユニタリ変換でつながる [175].

2.2.2 超伝導状態

Fu と Berg が導入した 2 軌道 U - V モデルを用い超伝導状態を記述する [170].

$$H = \int d\mathbf{k} c_{\mathbf{k}}^\dagger [H_0(\mathbf{k}) - \mu] c_{\mathbf{k}} + \int d\mathbf{r} H_{\text{int}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

$$H_{\text{int}}(x) = -U[n_1^2(\mathbf{r}) + n_2^2(\mathbf{r})] - Vn_1(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ここで、 $n_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=\uparrow,\downarrow} c_{i\alpha}^\dagger(\mathbf{r})c_{i\alpha}(\mathbf{r}) (i = 1, 2)$ は各軌道に関する密度演算子である。このような 2 軌道系に対して平均場近似の範囲で超伝導状態を記述する BdG 方程式は次のように与えられる。

$$H_{\text{BdG}} = [H_0(\mathbf{k}) - \mu]\tau_z + \Delta_i \tau_x \quad (2.6)$$

ここで、 τ は南部空間に関するパウリ行列で Δ_i は超伝導ペアポテンシャルである。また、基底は $\hat{c}^\dagger = (c_{1\uparrow}^\dagger, c_{2\uparrow}^\dagger, c_{1\downarrow}^\dagger, c_{2\downarrow}^\dagger, -c_{1\downarrow}, -c_{2\downarrow}, c_{1\uparrow}, c_{2\uparrow})$ とした。このような 2 軌道系の場合

Pair	Δ_{1a}, Δ_{1b}	Δ_2	Δ_3	Δ_4
Matrix	$\sigma_0 s_0, \sigma_x s_0$	$\sigma_y s_z$	$\sigma_z s_0$	$(\sigma_y s_x, \sigma_y s_y)$
Rep.	A_{1g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u
P	+	-	-	-
C_3	z	z	z	(x, y)
M	+	-	+	$(+, -)$

表 2.1 軌道基底で波数依存性のないペアポテンシャルとその対称性.

合波数依存性を含まない範囲で以下の6通りのペアポテンシャルがありうる. ここで各ペアポテンシャルを以下のように定義する. $\Delta_{\sigma_0 s_0} \equiv \Delta_{1a}$, $\Delta_{\sigma_x s_0} \equiv \Delta_{1b}$, $\Delta_{\sigma_y s_z} \equiv \Delta_2$, $\Delta_{\sigma_z s_0} \equiv \Delta_3$, $\Delta_{\sigma_y s_x} \equiv \Delta_{4a}$, $\Delta_{\sigma_y s_y} \equiv \Delta_{4b}$. 2軌道系の波数に依存しないペアポテンシャルは軌道のパウリ行列4つ \times スピンのパウリ行列4つで系16通りあるように思うが, 上記の6通り以外は対になっている2電子の交換に対して符号を変えない. つまり, フェルミ統計性を満たさないということで否定される. ここで, σ_0, σ_z に比例する Δ_{1a} と Δ_3 は軌道内のペアリングであり, そのほかは軌道間のペアポテンシャルである. また, s_0 に比例する $\Delta_{1a}, \Delta_{1b}, \Delta_3$ はスピン1重項ペアであり, それ以外の s_x, s_y, s_z に比例するものはスピン3重項ペアである.

結晶の対称性によるペアポテンシャルの分類

前項で, 軌道内か軌道間でペアを組むかという観点から, フェルミ統計性を満たす6つのペアポテンシャルを導入したが, 以下ではいま求めた6つのペアを $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶が持つ D_{3d} 群の対称性で分類する.

Bi_2Se_3 の結晶は D_{3d} 群に属し, 空間反転対称性, z 軸のまわりの3回対称性, y - z 面の鏡映対称性をもつ. これらの対称性に関する演算子は以下のとおりである.

- 空間反転 $P = \sigma_x$
- 3回回転 $C_3 = e^{-\frac{is_z \pi}{3}}$
- 鏡映 $M = -is_y$

6つのペアポテンシャルを分類すると, ペアポテンシャルはそれぞれ, 表のように D_{3d} の各既約表現に属することがわかる. ここで, A_{1g} のペアを Δ_{1a} と Δ_{1b} , A_{1u} のペアを Δ_2 , A_{2u} のペアを Δ_3 , E_u のペアを Δ_4 と名前を付けた. 以降ではこの Δ_i を用いてペアポテンシャルを区別する. Δ_1 以外すべて奇パリティであることを強調したい. また, これ以降 Δ_1 とかいた場合は Δ_{1a} をさすものとする.

2.3 バンド描像と各超伝導状態の特徴

ここでは、前節で導入した BdG ハミルトニアンバンド基底でのペアポテンシャルを求め、超伝導ギャップ構造、スピン構造について議論する。バンド基底での d ベクトルを導くことでスピン帯磁率の温度依存性などのふるまいを理解することに役立つ。

バンド基底への変換行列

まずは、スピン空間を対角化するユニタリ行列を求める。前節で導入したトポロジカル絶縁体の常伝導状態のモデルハミルトニアンをもう一度かくと、

$$H(\mathbf{k}) = c(\mathbf{k}) + m(\mathbf{k})\sigma_x + v_z k_z \sigma_y + v k_{\parallel} h_s(\mathbf{k})\sigma_z \quad (2.7)$$

となっている。ここで、スピン部分を $h_s(\mathbf{k}) = (\mathbf{k} \times \mathbf{s})_z / k_{\parallel}$ とした。 $h_s(\mathbf{k})$ はヘリシティの z 成分で、保存量となっている (H_0 と交換する) ため H_0 はヘリシティ $h_s(\mathbf{k})$ の固有関数を用いて対角化することができる。 h_s の固有値 \tilde{s} は $\tilde{s} = \pm 1$ であり、直ちに対応する固有関数は、

$$|\tilde{s}+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$|\tilde{s}-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

と求めることができる。ここで、 $\tilde{s} = +1$ の固有関数を $|\tilde{s}+\rangle$ と表し、 $\tilde{s} = -1$ の固有関数を $|\tilde{s}-\rangle$ と表した。また、 $\sin \varphi_{\mathbf{k}} = k_x / k_{\parallel}$ 、 $\cos \varphi_{\mathbf{k}} = -k_y / k_{\parallel}$ とした。この固有関数を用いて、スピン部分を対角化するユニタリ行列 $U_{\tilde{s}}$ は以下のようにかくことができる。

$$U_{\tilde{s}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} & e^{-i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

また、 $U_{\tilde{s}}$ を用いて部分対角化したハミルトニアンは、

$$H_{0\tilde{s}}(\mathbf{k}) = c(\mathbf{k}) + m(\mathbf{k})\sigma_x + v_z k_z \sigma_y + \tilde{s} v k_{\parallel} \sigma_z \quad (2.11)$$

となる。また、スピン s とスピンヘリシティ \tilde{s} の関係は、

$$\langle \tilde{s} | s_z | \tilde{s}' \rangle = 1 - \delta_{\tilde{s}\tilde{s}'} = (\tilde{s}_x)_{\tilde{s}\tilde{s}'} \quad (2.12)$$

$$\langle \tilde{s} | s_x | \tilde{s}' \rangle = (\tilde{s}_y)_{\tilde{s}\tilde{s}'} \sin \varphi_{\mathbf{k}} + (\tilde{s}_z)_{\tilde{s}\tilde{s}'} \cos \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (2.13)$$

$$\langle \tilde{s} | s_y | \tilde{s}' \rangle = (\tilde{s}_z)_{\tilde{s}\tilde{s}'} \sin \varphi_{\mathbf{k}} - (\tilde{s}_y)_{\tilde{s}\tilde{s}'} \cos \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (2.14)$$

より、次のようになっている。

$$\tilde{s}_x = s_x, \quad (2.15)$$

$$\tilde{s}_y = s_x \sin \varphi_{\mathbf{k}} - s_y \cos \varphi_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{s}}{k_{\parallel}}, \quad (2.16)$$

$$\tilde{s}_z = s_x \cos \varphi_{\mathbf{k}} + s_y \sin \varphi_{\mathbf{k}} = \frac{(\mathbf{k} \times \mathbf{s})_z}{k_{\parallel}}. \quad (2.17)$$

ここで、 \tilde{s}_i はスピンヘリシティ空間のパウリ行列である。

次に軌道部分の対角化を行う。ヘリシティの空間でブロック対角化できたので、ハミルトニアンは 2×2 行列であり、対角化は直ちに実行でき、

$$E_{0\tilde{\sigma}} = c(\mathbf{k}) + \tilde{\sigma}\eta(\mathbf{k}) \quad (2.18)$$

となる。ここで、 $\tilde{\sigma} = \pm 1$ はバンドに関するインデックスであり、

$$\eta(\mathbf{k}) = \sqrt{m^2(\mathbf{k}) + v_z^2 k_z^2 + v^2 k_{\parallel}^2}, \quad (2.19)$$

とした。また、対応する固有関数はそれぞれ、スピン部分と合わせて次のようにかくことができる。

$$|\tilde{s}_{\pm}, \tilde{\sigma}_{\pm}\rangle = \begin{pmatrix} \cos p_{\mathbf{k}}/2 \\ \pm e^{iq_{\mathbf{k}}} \sin p_{\mathbf{k}}/2 \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

$$|\tilde{s}_{\pm}, \tilde{\sigma}_{\mp}\rangle = \begin{pmatrix} \sin p_{\mathbf{k}}/2 \\ \mp e^{iq_{\mathbf{k}}} \cos p_{\mathbf{k}}/2 \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

ここで、

$$\cos p_{\mathbf{k}} = vk_{\parallel}/\eta(\mathbf{k}), \quad (2.22)$$

$$\sin p_{\mathbf{k}} = \sqrt{m^2(\mathbf{k}) + v_z^2 k_z^2}/\eta(\mathbf{k}), \quad (2.23)$$

$$\cos q_{\mathbf{k}} = m(\mathbf{k})/\sqrt{m^2(\mathbf{k}) + v_z^2 k_z^2}, \quad (2.24)$$

$$\sin q_{\mathbf{k}} = v_z k_z/\sqrt{m^2(\mathbf{k}) + v_z^2 k_z^2}. \quad (2.25)$$

とした。よって、式 (2.10), (2.20), (2.21) を組み合わせて、バンド基底に変換するユニタリ行列 $U_{\tilde{s}\tilde{\sigma}}$ を得る。

基底の変換

ここでは前項で求めた $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の常伝導状態を記述するハミルトニアン H_0 の波動関数を用いて、各ペアポテンシャルがバンド基底でどのようにかけるかみていく。ペアポテンシャルをバンド基底で表現することで、スピン軌道相互作用が超伝導状態のクーパー対にどのような影響を与えたのか理解することができる。

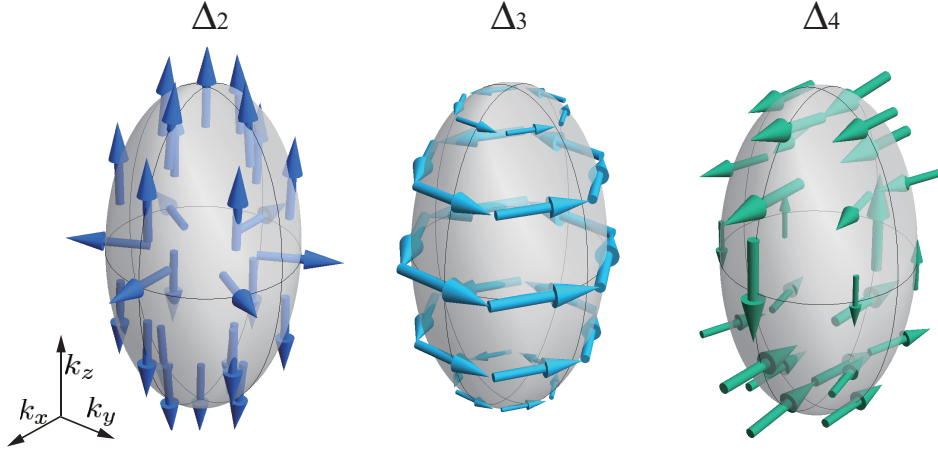


図 2.1 左から $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ を仮定した場合のフェルミ面上の d ベクトル.

$\Delta_1 = \Delta$ の場合

Δ_{1a} のペアポテンシャルは、軌道内でペアを組むスピン 1 重項ペアである。このペアポテンシャルはオービタル基底では単位行列なので、バンド基底に変換しても、単位行列で、スピン 1 重項のペアとなっている。

$\Delta_2 = \Delta \sigma_y s_z$ の場合

Δ_2 のペアポテンシャルはオービタル基底では軌道間でペアを組み、スピンは 3 重項のペアである。このペアポテンシャルを $U_{\tilde{s}\tilde{\sigma}}$ を用いて、バンド基底に変換すると、

$$\tilde{\Delta}_2 = U_{\tilde{s}\tilde{\sigma}} (\Delta \sigma_y s_z) U_{\tilde{s}\tilde{\sigma}}^\dagger \quad (2.26)$$

$$= \Delta (\sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_z - \cos q_{\mathbf{k}} \sin p_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_y) \tilde{s}_x + \Delta \cos q_{\mathbf{k}} \frac{v k_{\parallel}}{\eta(\mathbf{k})} \tilde{s}_y, \quad (2.27)$$

となる。ここでは、スピンヘリシティ基底で記述しているのので、式 (2.15), (2.16), (2.17) を使ってスピンの基底に戻すと、

$$\tilde{\Delta}_2 = \Delta \left[\cos q_{\mathbf{k}} \frac{v k_x}{\eta(\mathbf{k})} s_x + \cos q_{\mathbf{k}} \frac{v k_y}{\eta(\mathbf{k})} s_y + (\sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_z - \cos q_{\mathbf{k}} \sin p_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_y) s_z \right] \quad (2.28)$$

となる。つまり、バンド基底での d ベクトル \tilde{d} は、次のとおりである。

$$\tilde{d}_0(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.29)$$

$$\tilde{d}_x(\mathbf{k}) = \Delta \cos q_{\mathbf{k}} \frac{v k_x}{\eta(\mathbf{k})}, \quad (2.30)$$

$$\tilde{d}_y(\mathbf{k}) = \Delta \cos q_{\mathbf{k}} \frac{v k_y}{\eta(\mathbf{k})}, \quad (2.31)$$

$$\tilde{d}_z(\mathbf{k}) = \Delta (\sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_z - \cos q_{\mathbf{k}} \sin p_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_y). \quad (2.32)$$

ここで、 \tilde{d}_0 はスピン 1 重項成分、 $\tilde{d}_x, \tilde{d}_y, \tilde{d}_z$ はスピン 3 重項成分で、 $\tilde{\mathbf{d}} = (\tilde{d}_x, \tilde{d}_y, \tilde{d}_z)$ となっている。 Δ_2 はバンド基底でも、スピン 3 重項成分を持つことが分かった。

今、バンド基底での d ベクトルを求めたが、実際の物理量に効くのはフェルミ面を構成している伝導帯成分である。パウリ行列 $\tilde{\sigma}$ の第一成分が伝導帯成分であるので、 d ベクトルの伝導帯成分 $\tilde{\mathbf{d}}_c$ は、

$$\tilde{d}_{c0} = 0 \quad (2.33)$$

$$\tilde{\mathbf{d}}_c = \Delta \left(\cos q_{\mathbf{k}} \frac{vk_x}{\eta(\mathbf{k})}, \cos q_{\mathbf{k}} \frac{vk_y}{\eta(\mathbf{k})}, \sin q_{\mathbf{k}} \right) \quad (2.34)$$

である。この式より、フェルミ面上の d ベクトルをプロットすると図 2.1 のようになる。 $k_z = 0$ では、 d ベクトルは x - y 面内を向いているが、 k_z が少しでも大きくなると、 d ベクトルの x - y 面内成分は小さくなり、 d ベクトルは z 軸方向を向いていることがわかる。つまり、フェルミ面全体のスピンは x - y 面内に多く向いていると考えられる。また、超伝導ギャップの大きさは、

$$\Delta = \sqrt{d_x^2 + d_y^2 + d_z^3} \quad (2.35)$$

で与えられる。よって、式 (2.34) より Δ_2 の超伝導ギャップは、

$$\Delta_2 = \Delta \sqrt{\cos^2 q_{\mathbf{k}} \cos^2 p_{\mathbf{k}} + \sin^2 q_{\mathbf{k}}} \quad (2.36)$$

となる。式 (2.36) を、フェルミ面が球であると仮定してプロットすると図 2.2 のようになる。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合は x, y 方向と比べて z 軸方向にギャップが大きくなっていることがわかる。一方で、スピン軌道相が作用がある場合は、超伝導ギャップがライン状に閉じているラインノードがあることがわかる。

$\Delta_3 = \Delta \sigma_z$ の場合

Δ_3 のペアポテンシャルは、軌道間でペアを組むスピン 1 重項のペアである。 Δ_2 と同様の手順でバンド基底のペアポテンシャルを求めると次のようになる。

$$\tilde{\Delta}_3 = \sin p_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_x + \frac{v(k_x s_y - k_y s_x)}{\eta(\mathbf{k})} \tilde{\sigma}_z. \quad (2.37)$$

よって、バンド基底での d ベクトル $\tilde{\mathbf{d}}$ は、

$$\tilde{d}_0(\mathbf{k}) = \Delta \sin p_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_x \quad (2.38)$$

$$\tilde{d}_x(\mathbf{k}) = -\Delta \frac{vk_y}{\eta(\mathbf{k})} \tilde{\sigma}_z, \quad (2.39)$$

$$\tilde{d}_y(\mathbf{k}) = \Delta \frac{vk_x}{\eta(\mathbf{k})} \tilde{\sigma}_z, \quad (2.40)$$

$$\tilde{d}_z(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.41)$$

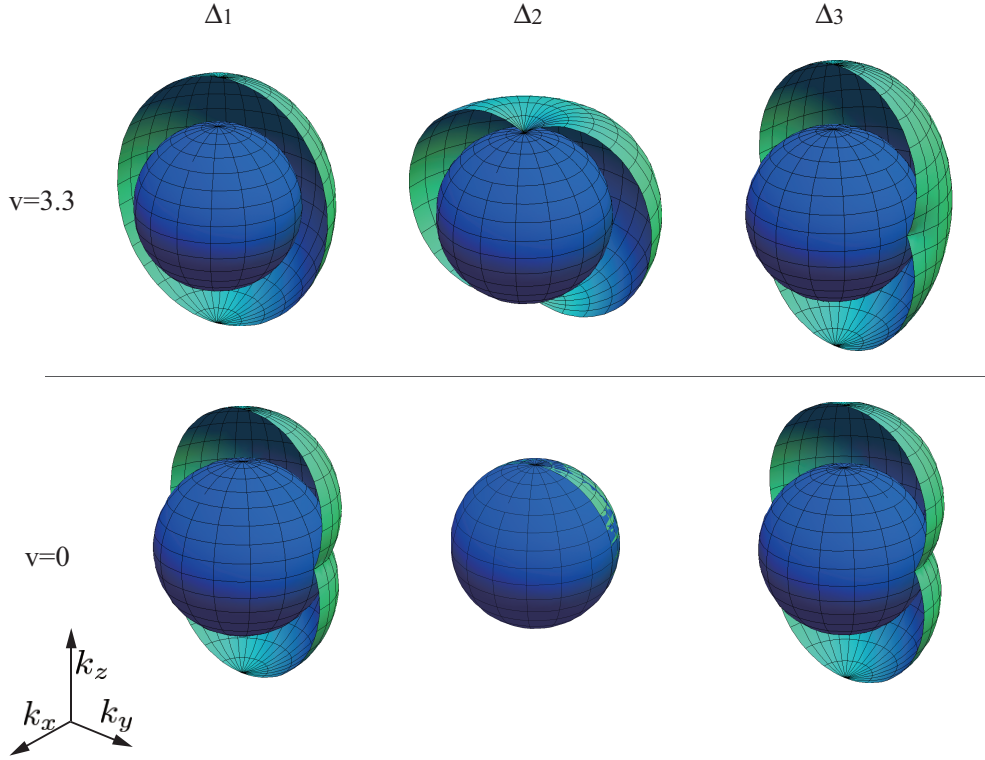


図 2.2 左から $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ を仮定した場合のフェルミ面上の超伝導ギャップの大きさ。上段がスピン軌道相互作用がある場合，下段がスピン軌道相互作用がない場合。

となっている。ここで注目したいのは、オービタル基底ではスピン 1 重項成分のみであったのが、軌道の自由度を取り込みバンド基底にすると、スピン 3 重項成分も混ざってくることである。さらに、伝導帯成分のみを取り出すと、

$$\tilde{d}_{c0} = 0 \quad (2.42)$$

$$\tilde{\mathbf{d}}_c = \Delta \left(-\frac{vk_y}{\eta(\mathbf{k})}, \frac{vk_x}{\eta(\mathbf{k})}, 0 \right) \quad (2.43)$$

となっている。 Δ_3 はオービタル基底ではスピン 1 重項のペアポテンシャルであったが、バンド基底に変換し、さらに、低エネルギーの物性に効くフェルミ面を構成する伝導帯成分を考えると、実はスピン 3 重項成分しか残らないことがわかる。また、フェルミ面上の d ベクトルをプロットすると、図 2.1 のようになる。図 2.1 より、 d ベクトルはフェルミ面上で xy 面内を向いていることがわかる。つまり、スピンは z 方向を向いていることがわかる。また、超伝導ギャップの大きさは、式 (2.53) より、

$$\Delta_3 = \Delta \cos p_{\mathbf{k}} \quad (2.44)$$

で与えられる。フェルミ面を球であるとして、式 (2.44) をプロットしたものを図 2.2 に示す。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合は z 軸上にポイントノードがあることがわかる。一方で、スピン軌道相互作用がない $v = 0$ の場合は超伝導ギャップはあかない。

$\Delta_4 = \Delta \sigma_y s_x (\sigma_y s_y)$ の場合

最後に軌道間でペアを組む Δ_4 のペアポテンシャルについてみていく．ここでは， $\sigma_y s_x$ のペアポテンシャルに絞って話を進める． Δ_2 ， Δ_3 と同様に，バンド基底でのペアポテンシャルは，

$$\tilde{\Delta}_4 = U_{\tilde{s}\tilde{\sigma}} (\Delta \sigma_y s_x) U_{\tilde{s}\tilde{\sigma}}^\dagger \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} &= \Delta \frac{vk_y}{\eta(\mathbf{k})} \sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_x - \Delta \frac{vk_x}{\eta(\mathbf{k})} \cos q_{\mathbf{k}} \tilde{s}_x + \Delta \frac{k_x}{k_{\parallel}} (\sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_z - \sin p_{\mathbf{k}} \cos q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_y) \tilde{s}_y \\ &\quad - \Delta \frac{k_y}{k_{\parallel}} (\sin p_{\mathbf{k}} \sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_z - \cos q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_y) \tilde{s}_z \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$(2.47)$$

となる．よって，バンド基底での d ベクトル $\tilde{\mathbf{d}}$ は次のとおりである．

$$\tilde{d}_0(\mathbf{k}) = \Delta \frac{vk_y}{\eta(\mathbf{k})} \sin q_{\mathbf{k}} \tilde{\sigma}_x, \quad (2.48)$$

$$\tilde{d}_x(\mathbf{k}) = \Delta \left[\left(\frac{k_y^2}{k_{\parallel}^2} \frac{v_z k_z}{\eta(\mathbf{k})} + \frac{k_x^2}{k_{\parallel}^2} \sin q_{\mathbf{k}} \right) \tilde{\sigma}_z - \left(\frac{k_x^2}{k_{\parallel}^2} \frac{m(\mathbf{k})}{\eta(\mathbf{k})} + \frac{k_y^2}{k_{\parallel}^2} \cos q_{\mathbf{k}} \right) \tilde{\sigma}_y \right], \quad (2.49)$$

$$\tilde{d}_y(\mathbf{k}) = \Delta \frac{k_x k_y}{k_{\parallel}^2} \left[\left(\sin q_{\mathbf{k}} - \frac{v_z k_z}{\eta(\mathbf{k})} \right) \tilde{\sigma}_z + \left(\cos q_{\mathbf{k}} - \frac{m(\mathbf{k})}{\eta(\mathbf{k})} \right) \tilde{\sigma}_y \right], \quad (2.50)$$

$$\tilde{d}_z(\mathbf{k}) = -\Delta \frac{vk_x}{\eta(\mathbf{k})} \cos q_{\mathbf{k}}. \quad (2.51)$$

他のペアポテンシャル同様に，伝導帯成分のみ取り出すと，

$$\tilde{d}_{c0} = 0 \quad (2.52)$$

$$\tilde{\mathbf{d}}_c = \Delta \left(\frac{k_y^2}{k_{\parallel}^2} \frac{v_z k_z}{\eta(\mathbf{k})} + \frac{k_x^2}{k_{\parallel}^2} \sin q_{\mathbf{k}}, \sin q_{\mathbf{k}} - \frac{v_z k_z}{\eta(\mathbf{k})}, -\frac{vk_x}{\eta(\mathbf{k})} \cos q_{\mathbf{k}} \right) \quad (2.53)$$

となっている．これをフェルミ面上にプロットすると図 2.1 のようになる．

図 2.1 より， Δ_4 の場合フェルミ面上の d ベクトルは x 方向と z 方向を向いていることがわかる．ただし， z 方向を向いている d ベクトルは $k_z = 0$ 近傍でのみにあり，フェルミ面全体でのスピンは y 方向を向いている d ベクトルが支配的である．また，超伝導ギャップの大きさは，

$$\Delta_4 = \Delta \sqrt{\frac{k_x^2}{k_{\parallel}^2} \sin^2 q_{\mathbf{k}} + \frac{k_y^2}{k_{\parallel}^2} \frac{v_z^2 k_z^2}{\eta^2(\mathbf{k})} + \frac{v^2 k_x^2}{\eta^2(\mathbf{k})} \cos^2 q_{\mathbf{k}}} \quad (2.54)$$

で与えられる．フェルミ面を球であるとして，式 (2.54) をプロットしたものを図 2.2 に示す． $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合は y 軸上にポイントノードがあることがわかる．一方で，スピン軌道相互作用がない $v = 0$ の場合は $k_z = 0$ にラインノードがあることがわかる．なお，ここでは， $\sigma_y s_x$ を想定して話を進めてきたが， $\sigma_y s_y$ の場合のフェルミ面上での d ベク

トルは図 2.1 を z 軸周りに 90 度回転させたものと考えることができる。超伝導ギャップについても同様に z 軸周りに 90 度回転させればよい。

2.4 電子比熱

ここでは、各ペアポテンシャルごとの電子比熱の計算を行う。また、得られた結果を大阪大学安藤グループで行われた Kriener らの実験結果 [176] と比較しどの対称性を持つペアポテンシャルが実験を説明できるのかみていく。

2.4.1 計算方法

準粒子間の相互作用を無視する近似下で、超伝導状態のエントロピーは自由 fermion と同様に、次のように表すことができる。

$$S_s = -2k_B \sum_{\mathbf{k}} \{ [1 - f(E_i)] \ln[1 - f(E_i)] + f(E_i) \ln f(E_i) \} \quad (2.55)$$

また、超伝導状態の電子比熱は、上の準粒子のエントロピーを用いて次のように求めることができる。

$$C_s = T \frac{\partial S_s}{\partial T} \quad (2.56)$$

$$= 2\beta \sum_{\mathbf{k}\gamma} \left(-\frac{\partial f(E_\gamma(\mathbf{k}))}{\partial E_\gamma(\mathbf{k})} \right) \left(E_\gamma^2(\mathbf{k}) + \frac{\beta}{2} \frac{\partial E_\gamma^2(\mathbf{k})}{\partial \beta} \right) \quad (2.57)$$

$$= 2\beta \sum_{\mathbf{k}\gamma} \left(-\frac{\partial f(E_\gamma(\mathbf{k}))}{\partial E_\gamma(\mathbf{k})} \right) \left(E_\gamma^2(\mathbf{k}) + \beta E_\gamma(\mathbf{k}) \frac{\partial \Delta}{\partial \beta} \frac{\partial E_\gamma(\mathbf{k})}{\partial \Delta} \right) \quad (2.58)$$

ここで、温度依存性を持つのは Δ で、次のような現象論的な温度依存性を導入する [177]。

$$\Delta(T) = \alpha k_B T_c \tanh \left(1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right) \quad (2.59)$$

α は結合定数で、クーパー対の結合の強さに関する定数である。BCS 理論からは α は普遍定数として $\alpha = 1.76$ で与えられるが、物質によって異なる値をとるので、ここでは、 α をパラメータとして扱う [178]。式 (2.58) に各ペアポテンシャルを仮定したときのエネルギー固有値を代入し数値的にブリルアンゾーンで積分することで電子比熱を得ることができる。

2.4.2 比熱の計算結果

前節の計算式を用いて計算した各ペアポテンシャルの電子比熱の温度依存性の計算結果をまとめる。ここでは、結合定数 α をパラメータとして以下の場合の電子比熱の計算を行った。

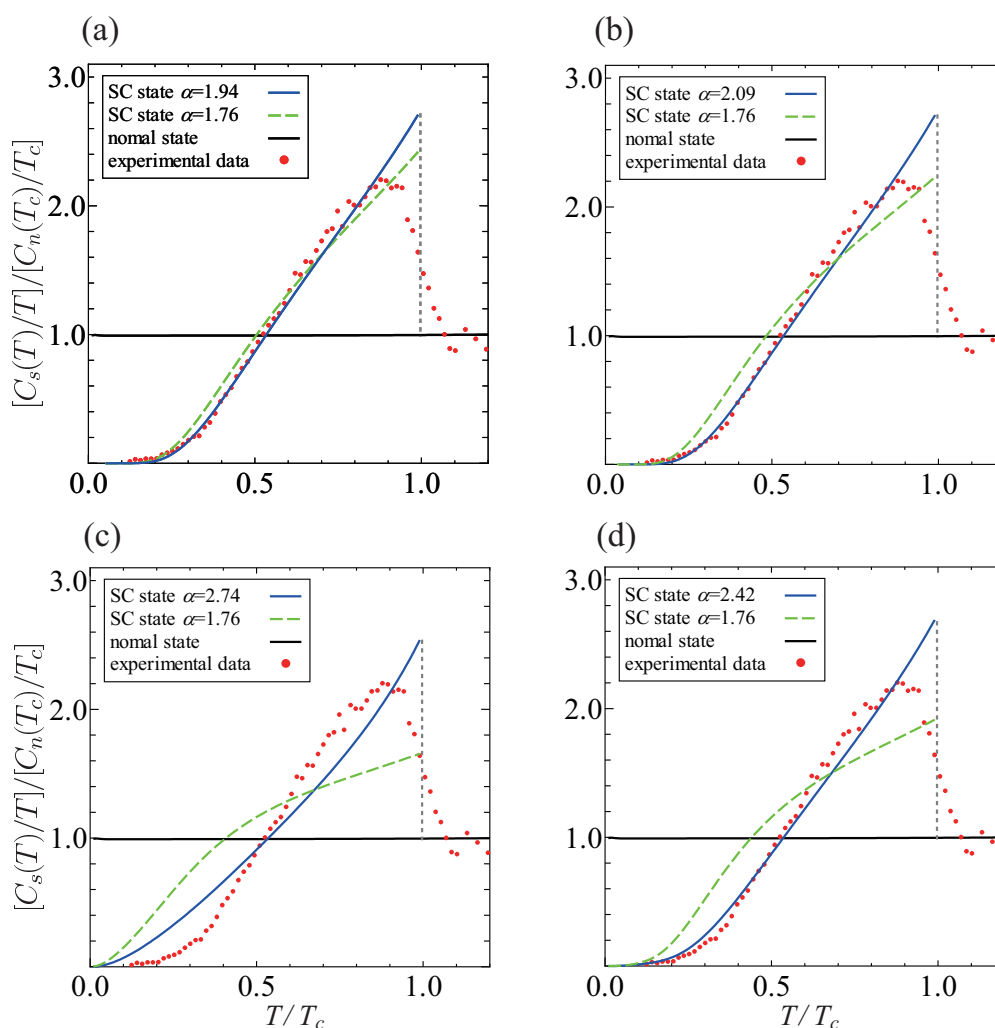


図 2.3 超伝導状態における電子比熱 C_s の温度依存性. (a) Δ_1 , (b) Δ_2 , (c) Δ_3 , (d) Δ_4 を仮定した場合である. 赤点は Kriener らによる実験データ [176], 青線は実験に最も一致する場合の結合定数を用いた計算結果. 緑線は BCS 理論から導き出せる不変定数 $\alpha = 1.76$ を用いた場合の計算結果である. [自著論文 J. Phys. Soc. Jpn. 82, 044704 (2013) より転載]

- BCS 超伝導を仮定した場合 $\alpha = 1.76$
- 各ペアで比熱の温度依存性が実験と最もフィットする場合 $\alpha \equiv \alpha_0$
- 常伝導状態の場合 $\alpha = 0$

2 番目の実験とのフィッティングは, $T = 0.5T_C$ 近傍で実験の値と合うように α の値を変えた. また, 各ペアポテンシャルごとで最も実験とフィットしたときの α を α_0 と定義する. 上記の条件で計算した各ペアポテンシャルの電子比熱の温度依存性について以下で説明する. また, 結合定数 α , 温度に対する電子比熱のふるまいを Kriener らの実験の結果

[176] と比較しどのペアポテンシャルが実際に実現しているか議論する。

Δ_1 : フルギャップ, スピン 1 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

図 2.3(a) に Δ_1 のペアポテンシャルを仮定したときの電子比熱の温度依存性. $\alpha = 1.94$ の場合を青線 $\alpha = 1.76$ を緑の破線, ノーマル状態 ($\alpha = 0$) の場合を黒線で表した. また, 赤色の点が参考文献 [176] の Kriener らの実験結果である. Δ_1 のペアポテンシャルを仮定した場合, エネルギー固有値は $E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\varepsilon_{\pm}^2(\mathbf{k}) + \Delta^2}$ の形で表すことができる. ここで, $\varepsilon_{\pm}^2(\mathbf{k})$ はノーマル状態での分散である. つまり, 超伝導ギャップ構造は等方的な s 波となっている. このため $T = 0$ 近傍の電子比熱は指数関数的なふるまいをする. 結合定数を BCS 理論の値 $\alpha = \alpha_{\text{BCS}}$ とした場合, T_c での比熱の飛びは実験より小さくなった. 次に, 実験との比較を行うため α の値を調整したところ $\alpha = \alpha_0 = 1.94$. で実験と最もフィットした. すると, エントロピーバランス

$$\int_0^{T_c} dT \frac{C_s(T) - C_n(T)}{T} = 0, \quad (2.60)$$

を満たすため, T_c での電子比熱の飛びは, $\alpha = \alpha_{\text{BCS}}$ と比べて大きくなった. $\alpha = \alpha_0$ とした場合, 電子比熱の飛びや, 電子比熱の温度に対する曲線は実験と非常に一致していることがわかる. 参考文献 [176] でも s 波超伝導ギャップを仮定しているので, 参考文献 [176] の結合定数 α と今フィッティングすることで求めた結合定数 α_0 の値はほとんど一致している. α の値は上部臨界磁場の実験から見積もられており, その値は $\alpha = 2.3 \equiv \alpha_c$ である [176]. つまり, 結合定数 α の値から議論すると Δ_1 のペアポテンシャルを仮定した場合は実験との整合性が悪いといえる. しかし, Δ_1 のペアポテンシャルは同じ既約表現に属して波数依存性をもつ Δ_{1b} のペアポテンシャルが混ざってもよく, 電子比熱のとびが小さくなりうる. つまり, α_0 の値が大きくなり, $\alpha_0 = 2.3$ に近づくことも十分に考えられる.

Δ_2 : 異方的フルギャップ, スピン 3 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

図 2.3(b) に Δ_1 のペアポテンシャルを仮定したときの電子比熱の温度依存性. $\alpha = 2.09$ の場合を青線 $\alpha = 1.76$ を緑の破線, ノーマル状態 ($\alpha = 0$) の場合を黒線で表した. また, 赤色の点が参考文献 [176] の Kriener らの実験結果である. この場合超伝導ギャップは異方的ながらも, フルギャップなので $T = 0$ 近傍で電子比熱の温度依存性は指数関数的なふるまいをみせる. 一方で, $\alpha = \alpha_{\text{BCS}}$ の場合の電子比熱のとびは Δ_1 に比べて小さくなっている. これは, エネルギーギャップの異方性の影響であると考えられる. そのため, 実験の結果とフィットさせたところ, α_0 は Δ_1 の場合に比べて大きな $\alpha_0 = 2.09$ となった. Δ_2 の場合の α_0 は実験から見積もられている値 $\alpha_c = 2.3$ に近いことがわかる. また, $\alpha = \alpha_0$ の場合, 電子比熱の温度に対する曲線も実験に近いことがわかる.

Δ_3 : ポイントノード, スピン3重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

図 2.3(c) に Δ_3 のペアポテンシャルを仮定したときの電子比熱の温度依存性. $\alpha = 2.74$ の場合を青線 $\alpha = 1.76$ を緑の破線, ノーマル状態 ($\alpha = 0$) の場合を黒線で表した. また, 赤色の点が参考文献 [176] の Kriener らの実験結果である. Δ_3 のペアポテンシャルを仮定した場合超伝導ギャップは k_z 軸上にポイントノードを持つ. つまり, $C_s(T)/T$ は $T = 0$ 近傍で T^2 にしたふるまいを示す. $\alpha = \alpha_{\text{BCS}}$ の場合の電子比熱のとびは 4 つのペアポテンシャルの中で最も小さかった. この小さな電子比熱のとびは, $v = 0$ でのギャップレスな特徴に起因すると考えられる. $v = 0$ のときの Δ_3 のエネルギー分散は $E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{m^2(\mathbf{k}) + b^2(\mathbf{k})} \pm \sqrt{c(\mathbf{k})^2 + \Delta^2}$ で与えられる. このエネルギー分散は, $m^2(\mathbf{k}) + v_z^2(\mathbf{k}) = c(\mathbf{k})^2 + \Delta^2$ の条件でギャップレスになる. この系のパラメータは次の関係を満たす.

$$m_0^2 - \mu^2 - \Delta^2 < 0, \quad (2.61)$$

$$m_1^2 - c_1^2 > 0, \quad (2.62)$$

$$m_2^2 - c_2^2 > 0. \quad (2.63)$$

つまり, $v = 0$ の場合どの方向でも超伝導ギャップは閉じて, $C_s(T)/T$ は温度 T に依存しないことになる. スピン軌道相互作用 v が有限の場合では, k_z 軸上を除いてギャップが空くが, 他の場合と比べてそのギャップが小さくなっている. そのため, 他のペアポテンシャルの場合と比べて比熱のとびが小さくなっているのだと考えられる. $\alpha = \alpha_0 = 2.74$ とすれば, 電子比熱のとびは実験とおおむねあっていることがわかる. しかし, 電子比熱の温度に対するふるまいは実験とは大きくかけ離れてしまう. また, このときの, $\alpha = \alpha_0 = 2.74$ は実験で見積もられている値, $\alpha_c = 2.3$ から離れている.

Δ_4 : ポイントノード, スピン3重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

Δ_4 のペアポテンシャルを仮定したときの電子比熱の温度依存性を計算したものが図 2.3(d) である. $\alpha = 1.94$ の場合を青線 $\alpha = 1.76$ を緑の破線, ノーマル状態 ($\alpha = 0$) の場合を黒線で表した. また, 赤色の点が参考文献 [176] の Kriener らの実験結果である. $\Delta_4 = \Delta\sigma_y s_x$ のペアポテンシャルを仮定した場合, 超伝導ギャップは k_y 軸上にポイントノードを持つ. そのため, Δ_3 と同様に, $C_s(T)/T$ は $T = 0$ 近傍で T^2 に比例する. ただし, Δ_4 の場合は Δ_3 の場合とは異なりスピン軌道相互作用 v がゼロでも超伝導ギャップが空いている. そのため, 同じポイントノードを持つ T^2 の係数は, Δ_3 の場合と比べ小さく, また, T_c 近傍での電子比熱のとびは大きい. その結果として, $\alpha = \alpha_0 = 2.42$ での電子比熱の温度依存性曲線は実験に近い形をしている. また, フィッティングに用いた結合定数 $\alpha = \alpha_0 = 2.42$ は, 4 つのペアポテンシャルのなかで最も実験値 $\alpha = 2.3$ に近かった.

電子比熱の計算についてのまとめ

最後に、電子比熱の計算結果についてまとめる。まず、各ペアポテンシャルを仮定した場合のフィッティングに用いた α を以下の表にまとめた。 Δ_2 , Δ_4 のペアポテンシャルの結合定数が実験値に近いことがわかる。また、電子比熱の温度に対する曲線については、 Δ_1 , Δ_2 , Δ_4 のペアポテンシャルが実験と近いふるまいをしていることがわかった。一方で、 Δ_3 のペアポテンシャルを仮定した場合は結合定数、比熱曲線は実験と一致しないことを明らかにした。

	実験 [176]	$\Delta_{1\alpha}$	Δ_2	Δ_3	Δ_4
α_0	2.3	1.94	2.09	2.74	2.42

表 2.2 上部臨界磁場の実験より見積もられた結合定数 α と各ペアポテンシャルで実験と最もフィットした結合定数 α_0

2.5 スピン帯磁率

超伝導体のスピン帯磁率の測定は、クーパー対のスピン状態を知る有効な手段である。一般的にスピン 1 重項超伝導体は T_c 以下で温度の現象に伴い、どの方向に磁場をかけてもスピン帯磁率は減少していき、絶対零度でゼロになる。一方でスピン 3 重項超伝導の場合は、 T_c 以下でクーパー対が形成されても d ベクトルの垂直方向にはスピンの残るので d ベクトルと垂直方向に磁場をかけてもスピン帯磁率は温度に依存しない。ここでは、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で実現する 4 つのペアポテンシャルを仮定して、スピン帯磁率の温度依存性を計算し、各ペアポテンシャルでどのようなふるまいを示すかみていく。また、バンド基底の d ベクトルを用いて、計算結果を解析する。

2.5.1 計算方法

ここでは、スピン帯磁率の計算方法を紹介する。まず、ゼーマン項を以下のように導入する。

$$H_Z(\mathbf{k}) = \sum_{i=x,y,z} \sum_{\mu=0,x,y,z} h_i \mu_B \frac{g_{i\mu}}{2} s_i \sigma_\mu, \quad (2.64)$$

ここで、 μ_B はボーア磁子であり、 h_i は i 方向のゼーマン磁場である。また、 $g_{i\mu}$ は g 因子であり、参考文献 [175] で $k \cdot p$ 理論より求められた値を用いている。具体的には $g_{x0} = g_{y0} = -8.92$, $g_{z0} = -21.3$, $g_{xx} = g_{yy} = 0.68$, $g_{zx} = -29.5$ であり、残りの成分は

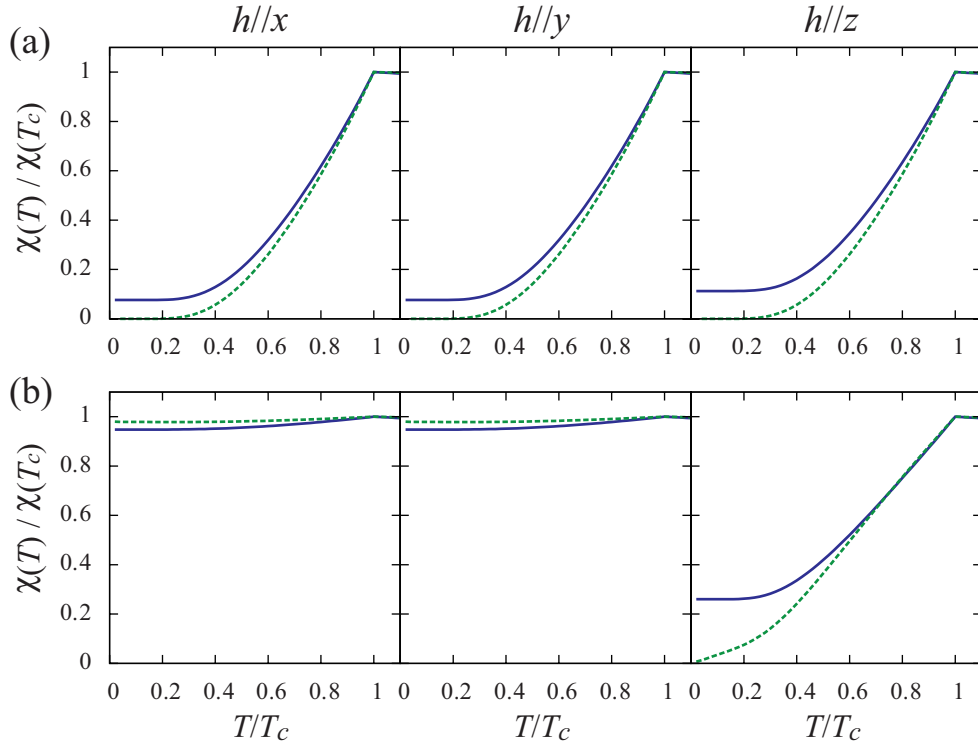


図 2.4 超伝導状態におけるスピン帯磁率の温度依存性. (a), (b) はそれぞれ Δ_1 , Δ_2 の場合である. 青の実線は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定したスピン軌道相互作用がある場合. 緑の波線はスピン軌道相互作用がない場合の計算結果である.

ゼロとした. 線形応答理論よりスピン帯磁率は以下のように与えられる.

$$\chi_i = -\mu_B^2 \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\alpha\beta\mu} \frac{f(E_\alpha(\mathbf{k})) - f(E_\beta(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{E_\alpha(\mathbf{k}) - E_\beta(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i0} \langle \alpha | s_i | \beta \rangle \langle \beta | \frac{g_{i\mu}}{2} s_i \sigma_\mu | \alpha \rangle \quad (2.65)$$

ここで, α , β はバンドに関するインデックスである. 式 (2.65) を数値的にブリルアンゾーン全域で波数積分することで, スピン帯磁率を得ることができる. また, 式 (2.65) には直接表されていないが, ペアポテンシャルの温度依存性は電子比熱の計算同様, 式 (2.59) を用い, 結合定数は上部臨界磁場の実験より見積もられている値 $\alpha = 2.3$ を用いた [176].

2.5.2 計算結果

各ペアポテンシャルを仮定した場合のスピン帯磁率の温度依存性の計算結果を示す. また, 2.3 節で求めたフェルミ面上のスピン構造から, 各ペアポテンシャルのスピン帯磁率の温度依存性のふるまいを理解する. さらに, スピン軌道相互作用がない場合の計算結果も示し, トポジカル絶縁体特有の強いスピン軌道相互作用の効果を調べる.

Δ_1 : フルギャップ, スピン 1 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

Δ_1 のペアポテンシャルを仮定した場合, 従来型 s 波の超伝導, つまり, フルギャップの スピン 1 重項超伝導となる (バンド基底においても). スピン 1 重項状態なので T_c 以下で温度の低下とともにどの方向のスピン帯磁率も下がるというふるまいをみせているのがわかる [図 2.4(a)]. ただし, 図 2.4(a) の青い実線のように $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合, 絶対零度でもスピン帯磁率はわずかに残っていることがわかる. これは Van-Vleck 帯磁率の影響である. フルギャップ超伝導体で $T = 0$ の場合, スピン帯磁率は久保公式より, 以下のようにかくことができる.

$$\chi_i = \frac{2\mu_B^2}{N} \sum_{\mathbf{k}\tilde{s}\tilde{s}'\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} \frac{|\langle \tilde{s}|s_i|\tilde{s}'\rangle \langle \tilde{s}, \tilde{\sigma}|\tilde{s}', \tilde{\sigma}'\rangle \langle \tilde{s}, \tilde{\sigma}, +|\tilde{s}', \tilde{\sigma}', -\rangle|^2}{E_{\tilde{\sigma}}(\mathbf{k}) + E_{\tilde{\sigma}'}(\mathbf{k})}. \quad (2.66)$$

この式より, χ_z に注目し, バンドに関して非対角な部分をかきだすと,

$$\chi_{z\text{off}} = \frac{8\mu_B^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_+(\mathbf{k}) + E_-(\mathbf{k})} \frac{v^2 k_{\parallel}^2}{\eta^2(\mathbf{k})} \sin^2 \frac{P_{\mathbf{k}+} - P_{\mathbf{k}-}}{2}. \quad (2.67)$$

となる. つまり, 波数によってはバンドについて非対角な部分がノンゼロになっており, Van-Vleck 帯磁率の影響があることがわかる. 一方で, $\chi_{z\text{off}}$ は v に比例しているので, スピン軌道相互作用がない $v = 0$ の場合は, Van-Vleck 帯磁率はないことがわかる. 実際, 図 2.4(a) の緑色の破線でかいた $v = 0$ のスピン帯磁率は絶対零度でゼロになっていることがわかる.

Δ_2 : 異方的フルギャップ, スピン 3 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

Δ_2 はフルギャップでトポロジカル超伝導になるペアポテンシャルである. スピン帯磁率の温度依存性の計算結果は図 2.4(b) のとおりである. x 方向 y 方向のスピン帯磁率は温度依存性が小さく絶対零度でも, ほとんど減少していない. 一方で z 方向のスピン帯磁率は絶対零度に近づくにつれて, 大きく減少している. このふるまいは, 図 2.1 で示したフェルミ面上の d ベクトルの向きから理解できる. Δ_2 の場合, $k_z = 0$ では d ベクトルの x, y 方向成分があるが, k_z を少しでも大きくすると, x, y 方向成分はすぐに減少し, z 方向成分が増大する. そのため, フェルミ面全体での d ベクトルは, z 方向が支配的で, x, y 方向成分はわずかしかない. これを d ベクトルと直交するスピンの言い換えると, x, y 方向のスピンが支配的で, z 方向のスピンはわずかしかないということになる. つまり, x, y 方向では磁場に応答するが, z 方向では温度の低下とともに磁場に応答しなくなり, スピン帯磁率の温度依存性は図 2.4(b) のようなふるまいをみせていることが理解できる.

スピン軌道相互作用がない場合のスピン帯磁率の温度依存性の計算結果は 2.4(b) の緑色の破線のとおりである. 式 (2.1) より, 伝導帯の d ベクトルの x, y 成分は, スピン軌道相互作用に比例している. つまり, スピン軌道相互作用がない $v = 0$ の場合は, d ベクトルの

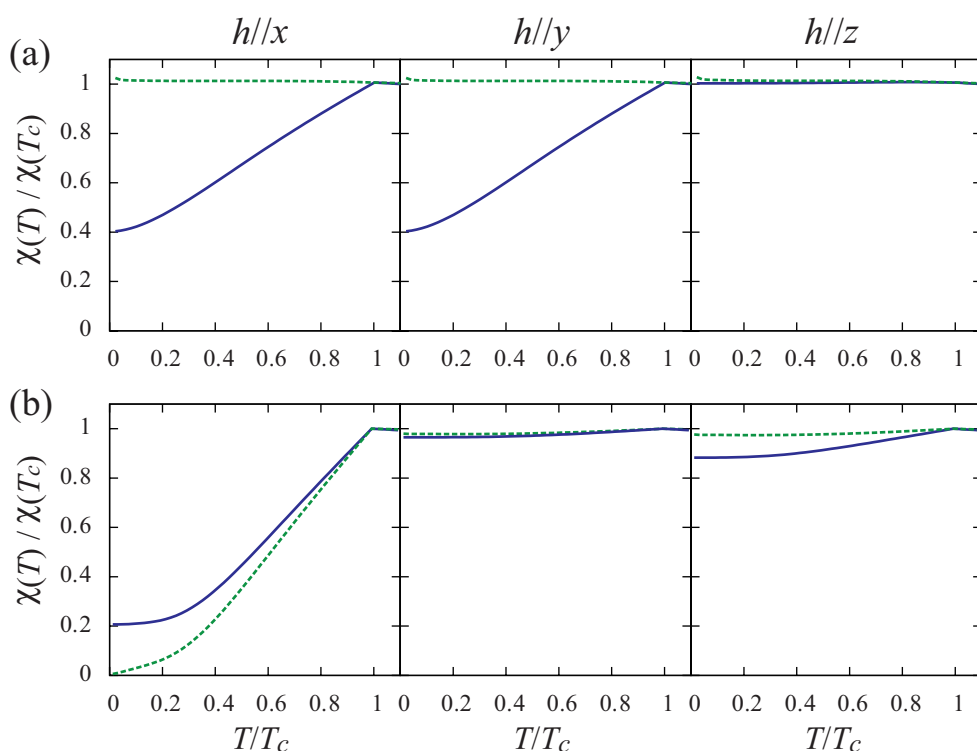


図 2.5 超伝導状態におけるスピン帯磁率の温度依存性. (a), (b) はそれぞれ Δ_3 , Δ_4 の場合である. 青の実線は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定したスピン軌道相互作用がある場合. 緑の波線はスピン軌道相互作用がない場合の計算結果である.

x, y 方向成分がない. $v \neq 0$ の場合の x, y 方向のスピン帯磁率は, $k_z = 0$ の d ベクトルにより, わずかに減少していたが, $v = 0$ の場合は k_z の値によらず, d ベクトルは z 方向を向いている. そのため, x, y 方向のスピン帯磁率は, ほとんど温度依存性を示さない. 一方で, フェルミ面上の d ベクトルは, 完全に z 軸方向を向いているため, z 軸方向のスピン帯磁率は絶対零度でゼロになる. また, $v = 0$ の場合, 超伝導ギャップはラインノードになっているので, スピン帯磁率の温度依存性は低温領域で T に比例したふるまいをみせる.

Δ_3 : ポイントノード, スピン 3 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

図 2.5(a) に Δ_3 のスピン帯磁率の温度依存性の計算結果を示す. 図 2.5(a) のとおり, 温度の減少とともに, x 方向, y 方向のスピン帯磁率は減少しており, z 方向のスピン帯磁率は温度依存性を示さない. このふるまいは, 図 2.1 のとおり, フェルミ面上で d ベクトルは z 方向を向いていることから理解できる. また, Δ_3 はスピン軌道相互作用がない場合, 超伝導ギャップがどの方向にも超伝導ギャップはあかない. そのため, 図 2.5(a) の緑の破線でかいた, $v = 0$ のときのスピン帯磁率は温度依存していない.

Δ_4 : ポイントノード, スピン 3 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

Δ_4 は y 軸上にポイントノードを持つペアポテンシャルである. このペアポテンシャルを仮定した場合のスピン帯磁率の温度依存性の計算結果を図 2.5(b) に示した. x 方向のスピン帯磁率は温度の減少とともに, 減少していくことがわかる. y 軸方向のスピン帯磁率は温度依存性をほとんど示していない. z 方向のスピン帯磁率は温度の減少とともにわずかに下がっている. Δ_4 のペアを仮定した場合もこれらのふるまいは, Δ_2, Δ_3 の場合と同様に, フェルミ面上の d ベクトルの構造から理解できる. 図 2.1 より, Δ_4 の場合フェルミ面上の d ベクトルは x 方向と z 方向を向いていることがわかる. ただし, z 方向を向いている d ベクトルは $k_z = 0$ 近傍のみにあり, フェルミ面全体では x 方向の d ベクトルが支配的である. このためスピンは $y-z$ 面内成分が多く, スピン帯磁率は図 2.5(b) のようにふるまう.

一方で, スピン軌道相互作用がない $v = 0$ の場合は, d ベクトルは完全に x 方向を向いており, スピン帯磁率も x 方向のみ温度の減少とともに減少し, 絶対零度でゼロに近づく. また, ポイントノードを持つことから絶対零度近傍のスピン帯磁率は温度に比例している.

スピン帯磁率の計算のまとめ

ここまで, 各ペアポテンシャルを仮定した場合のスピン帯磁率の温度依存性の計算結果を示してきた. バンド基底でスピン 3 重項のペアポテンシャルである $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ の場合, 解析的に求めたフェルミ面上の d ベクトルの構造から, スピン帯磁率のふるまいを理解することができた. また, Δ_3 の場合においてスピン軌道相互作用がギャップ構造を変え, 結果としてスピン帯磁率のふるまいに影響を与えていることがわかった. しかし, いずれの場合もスピン軌道相互作用のスピン構造に対する直接的な影響はほとんど見られず, 絶対零度において, スピン軌道相互作用の効果を除いた $v = 0$ の場合のスピン帯磁率は, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合と比べて 10% 以内の差しかなかった.

表 2.3 に絶対零度でスピン帯磁率が常伝導状態と比べて半分以下になるものを \surd , 常伝導状態と比べて変わらないものを $-$ としてまとめた. 各ペアポテンシャルで 3 方向の下がるか (\surd) 下がらないか ($-$) の組み合わせが完全に異なっていることがわかる. つまり, スピン帯磁率の温度依存性の測定で, 各ペアポテンシャルを見分けることが可能であることを示した.

2.6 核磁気緩和率

ここでは, 核磁気緩和率の温度依存性の計算について説明する. 核磁気緩和率は状態密度の 2 乗で近似できる物理量であるので, ペアポテンシャルの超伝導ギャップ構造を反映する. フルギャップ超伝導体の場合, 核磁気緩和率は T_c 直下で大きなピーク (Hebel-Slichter ピーク) をもち [179], ノードがある超伝導体の場合はピークが小さいか, ピークがなくなる. 各ペアポテンシャルは超伝導ギャップの構造が異なるので, 核磁気緩和率の温度依存

pairing potential	spin susceptibility		
	χ_x	χ_y	χ_z
$\Delta_1 = \Delta$	✓	✓	✓
$\Delta_2 = \Delta\sigma_y s_z$	—	—	✓
$\Delta_3 = \Delta\sigma_z$	✓	✓	—
$\Delta_4 = \Delta\sigma_y s_x$	✓	—	—

表 2.3 スピン帯磁率の温度依存性のまとめ. 絶対零度でのスピン帯磁率が常伝導状態のものとは半分以下になるものを ✓, 常伝導のものとは比べて変わらないものを — と表した.

性にもその違いが反映され得ると考えられる.

2.6.1 計算方法

核磁気緩和率の計算式は前節のスピン帯磁率の計算式と同様に, 線形応答理論から導くことができ, 以下の近似式で表わされる [180].

$$\frac{T_{1N}}{T_1} = \frac{2}{N(0)^2} \int_0^\infty dE N_s(E) N_s(E + \omega_0) \left(1 + \frac{\langle \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \rangle}{E} \frac{\langle \Delta_{\uparrow\downarrow}^*(k) \rangle}{E + \omega_0} \right) \left(-\frac{df}{dE} \right) \quad (2.68)$$

ここで, T_{1N} は常伝導状態の核磁気緩和率で $N(E)$ はあるエネルギー E の状態密度, ω_0 は共鳴周波数である. また, $\langle \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \rangle$ はペアポテンシャルのフェルミ面上の平均であり, ペアポテンシャルが空間反転に対して奇であるスピン 3 重項超伝導体の場合はゼロになり, 空間反転に対して偶のスピン 1 重項ペアポテンシャルでは有限となる. 共鳴周波数 ω_0 は電子系のエネルギーに比べて十分小さいので $\omega_0 \rightarrow 0$ として計算を行う.

通常, 2 軌道のモデルで, スピン軌道相互作用を考えると, 各バンドでスピン 1 重項成分とスピン 3 重項成分が混ざり, コヒーレンス因子 $\left(1 + \frac{\langle \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \rangle}{E} \frac{\langle \Delta_{\uparrow\downarrow}^*(k) \rangle}{E + \omega_0} \right)$ を計算することができない. しかし, 本研究で扱っている $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の場合, バンド基底の伝導帯のペアポテンシャルは Δ_1 はスピン 1 重項成分, $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ はスピン 3 重項成分 “のみ” である. つまり, $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ の場合はコヒーレンス因子は 1 とすればよいことがわかる. また, 本論文で用いているモデルは 2 バンドのモデルであるが, 前節のスピン帯磁率の結果からもわかるとおり, バンド間遷移の影響は非常に小さい. そのため, 1 バンドの描像で十分であると考えられる.

式 (2.68) を数値的に計算するには, 状態密度 $N_s(E)$ をエネルギーの関数として表すことが必要である. 状態密度をエネルギーの関数として表す式は一般的に知られており, 以下

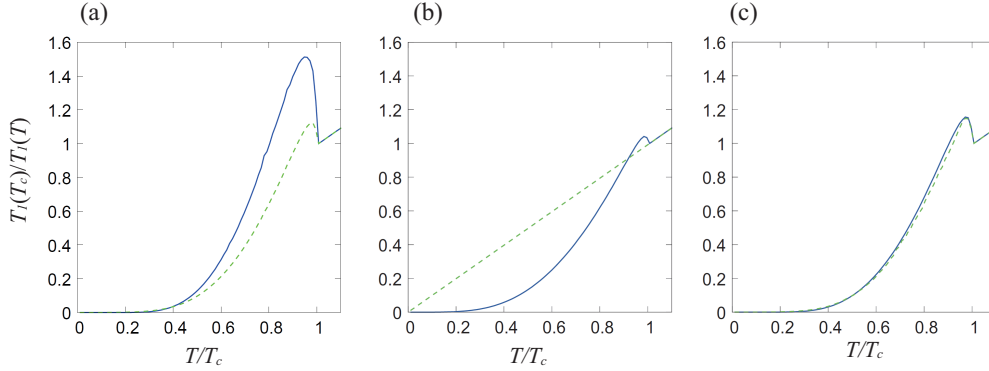


図 2.6 核磁気緩和率 T_1 の温度依存性. (a), (b), (c) はそれぞれ Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 の場合である. 青の実線は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定したスピン軌道相互作用がある場合. 緑の波線はスピン軌道相互作用がない場合の計算結果である.

のように書くことができる.

$$N_s(E) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{N_0 E \sin \theta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(\theta, \phi)}} d\theta d\phi \quad (2.69)$$

ここで, θ , ϕ はそれぞれ球座標表示の極角と方位角であり, $\Delta(\theta, \phi)$ ペアポテンシャルを球座標表示したものである. Δ_1 の場合は, $\Delta(\theta, \phi)$ を定数とし, Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 の場合はそれぞれ式 (2.36), (2.44), (2.54) を球座標表示にして代入すればよい.

2.6.2 計算結果

ここでは, 核磁気緩和率の温度依存性の計算結果を示す. $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合と, スピン軌道相互作用がない $v = 0$ の場合について計算した.

Δ_2 : 異方的フルギャップ, スピン 3 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

Δ_2 の場合の計算結果を図 2.6(a) に示す. Δ_2 を想定した場合超伝導ギャップはフルギャップであるので, Hebel-Slichter ピークは大きく出る. しかし, バンド基底でスピン 3 重項超伝導体であることから, コヒーレンス因子は 1 になり, 通常の s 波超伝導体に比べてピークは小さくなっている. また, $v = 0$ の場合は超伝導ギャップはラインノードを持つため, ピークは抑えられる. 低温でのふるまいは, フルギャップである $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を想定した場合は指数関数的に増加し, $v = 0$ としたときはラインノードとなっているので, T^3 で増加する.

Δ_3 : ポイントノード, スピン 3 重項 (バンド基底) のペアポテンシャル

Δ_3 の場合の計算結果を図 2.6(b) に示す. Δ_3 のペアポテンシャルを仮定した場合は, ポイントノードとなるので, Hebel-Slichter ピークは小さくなっている. また, ポイント

ノードであるので低温では T^5 に比例して立ち上がる．一方で，スピン軌道相互作用がない $v = 0$ とした場合は，超伝導とならないため T_1^{-1} は通常金属と同様 T に比例し，ピーク構造を全くもたない．

Δ_4 : ポイントノード，スピン3重項(バンド基底)のペアポテンシャル

Δ_4 の場合の計算結果を図 2.6(c) に示す． Δ_3 のペアポテンシャルを仮定した場合と同様に， Δ_4 の場合超伝導ギャップ中にポイントノードをもつ．そのため，Hebel-Slichter ピークは小さくなっている．また，ポイントノードであるので低温では T^5 に比例して立ち上がる．スピン軌道相互作用 $v = 0$ とした場合は超伝導ギャップ中にはラインノードがある．ポイントノードがある場合同様に，Hebel-Slichter ピークは小さくなっている．

2.6.3 核磁気緩和率の温度依存性のまとめ

ここでは，第3章で求めた超伝導ギャップの解析式をもとに，核磁気緩和率の温度依存性の計算を行った．各ペアポテンシャルでギャップ構造を反映したピーク構造，低温での温度依存性を示した．今回の核磁気緩和率の計算では，多体効果や不純物効果を考慮していない．これらの効果を取り入れると一般的にピークは減少することが知られている． $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の場合はサンプルの質が良いとは考えられていないので，後者の不純物効果でピークがなくなることが考えられる．今回の計算結果から特に一般的に知られているノード構造とピークの関係やべき乗則以外の定性的なふるまいは現れなかった．この先，実験で核磁気緩和率が測定された場合は，結合定数 α をパラメータとしどのペアポテンシャルがもっともらしいか議論したい．

2.7 まとめとその後の展開

本研究では， $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ において弱相関の範囲(ユニットセル内のペアリング)で実現しうる超伝導状態について議論した．まず，フェルミ面近傍の電子状態を理解するためにバンド描像でのペアポテンシャルを求めた．その結果，各ペアポテンシャルはフェルミ面上で異なるスピン構造を持つことを示した．また，バルク物理量として電子比熱，スピン帯磁率，核磁気緩和率の温度依存性を計算した．電子比熱に関してはすでに実験が行われており， Δ_1 ， Δ_2 ， Δ_4 を仮定した場合の計算結果は実験を再現できることがわかった．さらには，スピン帯磁率の温度依存性は，フェルミ面上の d ベクトルの構造の違いを反映して，各ペアポテンシャルで異なるふるまいを示すことが分かった．核磁気緩和率においても，ペアポテンシャルごとに T_c 近傍の Hebel-Slichter ピークの高さが変わることを示した．

そもそもこの研究を始めるきっかけは，ポイントコンタクトと STM/STS による表面状態の測定結果に矛盾があったことがきっかけである．ポイントコンタクトではゼロ電圧コンダクタンスピークが観測されていたが [114]，STM/STS の実験では従来型超伝導(本論

ペア	Rep.	PCS(2D/3D)	STS(2D/3D)	$C_{el}(T)$	$C_{el}(\mathbf{B})$	spin sus.
Δ_1	A_{1g}	×/×	✓/✓	✓	×	×
Δ_2	A_{1u}	×/✓	✓/×	✓	×	×
Δ_3	A_{2u}	×/×	✓/×	×	×	×
Δ_4	E_u	×/✓	×?/×	✓	✓	✓

表 2.4 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導ペア対称性に関する議論. ✓ が実験と理論計算が合っている場合, × が実験と理論計算が合っていない場合である. (PCS:ポイントコンタクト分光, STS:走査型トンネル分光, $C_{el}(T)$:電子比熱の温度依存性, $C_{el}(\mathbf{B})$:回転磁場中の比熱測定, $\chi(T)$: スピン帯磁率の温度依存性)

分の Δ_1) でみえる U 字型のスペクトルが観測されていた [173]. この問題に対して, T. Mizushima らは表面でのペアリングの混成を考慮して再度表面状態の計算を行った. (001) 表面を作った場合, 結晶のもつ対称性で有効なのは y - z 鏡映面だけである. そのため, 同じ鏡映対称性を持つ Δ_1 と Δ_3 は混成するはずである. このような効果を入れたところ, フェルミ準位にバルクと表面両方の状態がある場合, 従来型超伝導でも単純な U 字型のスペクトルとはならず, ギャップ端のピークが分裂したスペクトル構造を持つことを示した [181]. また, 実験的にサンプルによってフェルミ面の次元が三次元的から二次元的に変化していることが指摘されていた [182]. 実際に T. Mizushima らがフェルミ面を二次元的に変化させて表面状態を計算したところ, Δ_2 のようなトポロジカルな超伝導状態でも, シンプルな U 字型のスペクトルを示すことがわかった. つまり, 表面状態の実験の一つの解釈としてポイントコンタクトの実験で使われている 3 次元的なフェルミ面を持つサンプルを使用しており, STM/STS の実験では二次元的なフェルミ面を持つサンプルを使っているところが考えられる.

また, 2016 年には K. Matano らによりスピン帯磁率の実験結果が報告された [112]. この実験によると, スピン帯磁率が c 軸回りに 2 回回転対称性を示しており, 我々の計算結果を比較したところ, Δ_4 状態のみがこの実験結果を説明できることがわかった. また, 同年 S. Yonezawa らにより, 回転磁場中の比熱と上部臨界磁場の測定が行われた. その結果も Δ_4 状態を示唆するものであった. ちなみに, 結晶は c 軸回りに 3 回回転対称性をもつが, 超伝導転移に伴い 2 回回転対称性におちる. このような自発的に回転対称性を破る超伝導状態は液晶ディスプレイなどに用いられるネマティック液晶とのアナロジーからネマティック超伝導と呼ばれるようになった.

しかし, 2017 年 10 月には L. Hao らが, ネマティック状態 (Δ_4) の表面状態密度を計算したところ, フェルミ面が二次元的になっている場合であっても $E = 0$ でピーク構造をもつことを指摘した [183]. ただし, 彼らの計算ではフェルミ面が擬二次元的になっており, フェルミ面がより二次元的になった場合はやはり U 字型のスペクトルを持つと予想される. また, ワーピング効果が強い場合においては, ポイントノードにギャップがあき, フラット

バンドが分散を持つのでより U 字型に近づくと考えられる。このためより物質に即したモデルでの表面状態の計算が求められている。これまでに行われた実験と理論計算を比較したのが表 2.4 である。

第 3 章

トポロジカル結晶絶縁体の超伝導状態における表面電子物性

本章ではトポロジカル結晶絶縁体における超伝導について議論する。トポロジカル結晶絶縁体は鏡映対称性や回転対称性などの結晶の持つ対称性の下で定義できるトポロジカル数がノンゼロであり、それに応じて表面状態を持つ物質である。ここでは特に、実際に物質が見つかった鏡映対称性に保護された表面状態を持つ SnTe 系トポロジカル結晶絶縁体の超伝導状態における表面状態について詳しく調べた。その結果、ヘリウム BW 相のようなスピン 3 重項、フルギャップ超伝導を仮定した場合、その表面に鏡映対称性に保護されたゼロエネルギーモードが実現することを明らかにした。通常のトポロジカル絶縁体において、フルギャップ奇パリティの超伝導ペアポテンシャルを導入した場合、時間反転対称性に奇数個のマヨラナモードを持つことが知られているが、トポロジカル結晶絶縁体の場合は、鏡映対称面上に偶数個のゼロエネルギーモードをもつことを明らかにした。また、通常トポロジカル絶縁体においてはケミカルポテンシャルを変化させることで表面モードが大きくねじれ、表面状態密度がゼロエネルギーでピークを持つことが知られているが、トポロジカル結晶絶縁体の場合はそのねじれ方が異なり、その結果表面状態密度のエネルギー依存性に 4 つのピークを持つことを明らかにした。

関連論文

1. Tatsuki Hashimoto, Keiji Yada, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka, *Physical Review B* **92**, 174527 (2015)

3.1 導入

トポロジカル結晶絶縁体 SnTe に In をドープした系 ($\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$) での超伝導は SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であると認識される以前から知られていた [142]. 2010 年, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と同様に, ポイントコンタクトによる (001) 表面のコンダクタンスの測定でゼロ電圧コンダクタンスピークが観測されたのを期に $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ はトポロジカル超伝導体候補物質として注目を浴び始めた [141]. 続く, M. Novak らの実験では電子比熱の温度依存性よりフルギャップ超伝導の可能性が示されている [184].

SnTe の結晶は面心立方構造である. 図 3.1(b) の L 点でバンド反転が起きており, 表面を作ると, この L 点の射影点で表面ディラックコーンを持つことになる. 特に, (001) 表面を作った場合, 2 つの L 点が表面ブリルアンゾーン境界の \bar{X} で重なり, 図のようなダブルディラックコーンを持つ. バンド反転が偶数個の L 点で起きていることから, Z_2 トポロジカル数はゼロとなっているが, 鏡映対称性の下で定義されるミラーチャーン数が 2 になっていることに対応して鏡映対称線上に二つのディラック点が存在している.

SnTe の L 点回りの電子状態は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Γ 点回りの電子状態と類似しており, バルク物理量は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Γ 点近傍の有効モデルで記述できる. しかし, (001) 表面を考えた場合, 以下の 3 点で $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ とは異なる. (i) フェルミ面が偶数個の時間反転対称点を囲んでいる (ii) 2 つの L 点回りのフェルミ面が重なって表面に射影される. (iii) 射影されたフェルミ面が表面ブリルアンゾーン境界に現れる. このような点から, SnTe において仮に $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ と同じ超伝導状態が実現したとしても, その表面状態は大きく異なることが予想できる.

本研究では以下に詳しく見るように, s, p, d 軌道とスピン自由度を考慮したブリルアンゾーン全域を記述する強結合モデルを用いた. 超伝導状態としては比熱の実験で示唆されているフルギャップ超伝導状態として従来型超伝導であるペアポテンシャル (Δ_1) とヘリウム BW 相に見られるような奇パリティ超伝導ペアポテンシャル (Δ_2) を導入し, 各ペアポテンシャルを仮定した場合の超伝導状態における表面状態 (アンドレーエフ束縛状態) を議論する. また, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のアンドレーエフ束縛状態と比較して, 上記 3 点のアンドレーエフ束縛状態への影響を議論する. さらに, 得られた表面状態をトポロジカル数の観点から説明する.

3.2 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe

超伝導状態について議論する前に, まず常伝導状態における SnTe の性質についてみていく. 図に SnTe の結晶構造と第一ブリルアンゾーンを示す. SnTe は NaCl 型の結晶構造をとり, 結晶群は O_h である. 図中 L 点でバンド反転が起こっており, (001) 表面を作ると \bar{X} 点近傍の鏡映対称線 $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ 上に図 3.1(c) のような表面ディラックコーンを持つ. また,

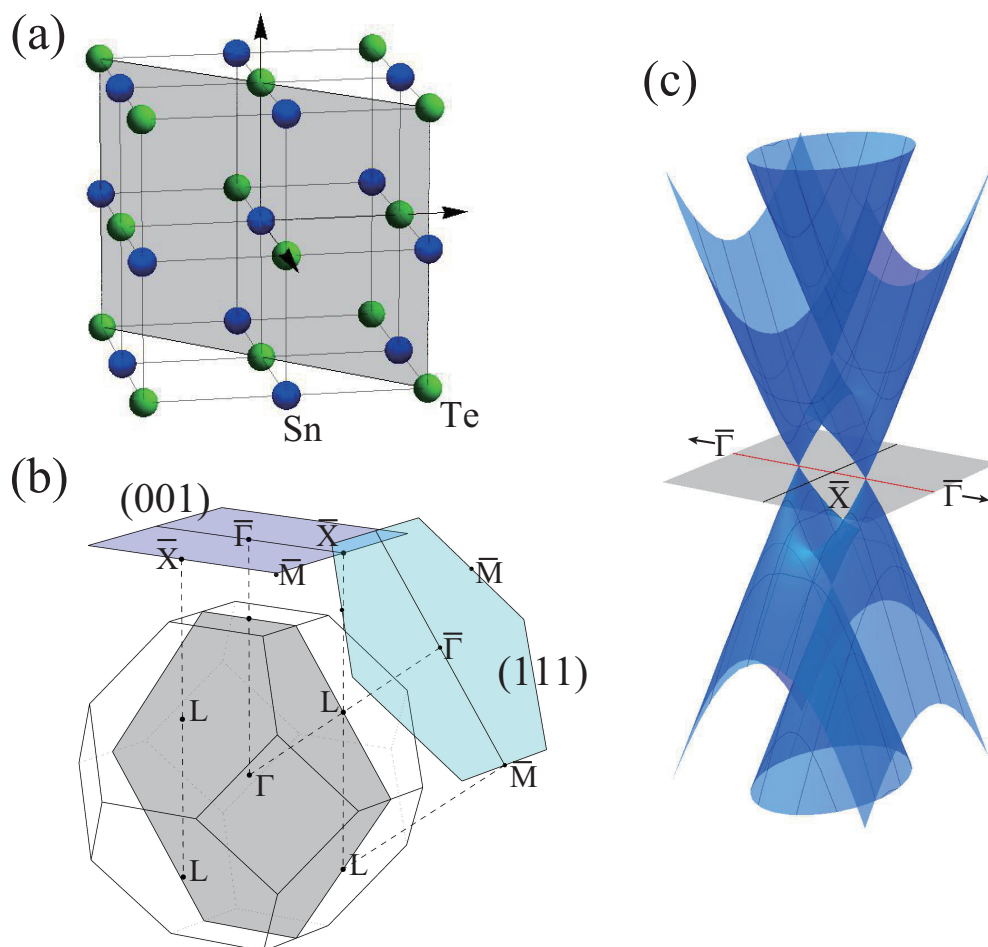


図 3.1 (a)SnTe の結晶構造 (b) ブリルアンゾーンと (001) 方向と (111) 方向の表面ブリルアンゾーン. ブリルアンゾーン内黒いシェードでかかれているのが (110) 鏡映面である. (c)(001) 表面 \bar{X} 点近傍の鏡映対称性で保護されたダブルディラックコーン. [自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

実際にこのようなダブルディラックコーンは角度分解光電子分光の実験でも確認されている [62]. この系は時間反転対称性をもつが粒子-正孔対称性とカイラル対称性をもつことから, Altland-Zirnbauer の分類表の AII クラスに属する. 偶数個のバンド反転が起こっている時間反転対称点 (L 点) は偶数個 (4つ) あり, Z_2 トポロジカル数は 0 になっている. しかし, 鏡映対称性を用いると図のダブルディラックコーンが理解できる. 以下で定義する (110) 鏡映面の鏡映演算子 $\hat{M}_{(110)}$ が時間反転対称演算子 \mathcal{T} と交換し, $\hat{M}_{(110)}^2 = -1$ であることから SnTe は Shiozaki-Sato によって拡張された分類表では AII U_{\mp} クラスに属す

ることがわかる [74]. この対称クラスでは, ミラーチャーン数

$$n_{\mathcal{M}} = \frac{n_{+i} - n_{-i}}{2} \quad (3.1)$$

が定義でき, 実際に数値計算するとこれが-2になっていることがわかる. ここで上式の $\pm i$ はミラー固有値で $n_{\pm i}$ は各ミラー空間で定義できるチャーン数である.

3.3 計算モデル

常伝導状態の電子状態を記述するモデルとして本論文では S.Lent らによって構築された強結合モデルを使う [185].

$$\hat{H}_{\text{SnTe}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{s,s} & \hat{H}_{pc,s}^\dagger & \hat{H}_{pa,s}^\dagger & 0 & 0 \\ \hat{H}_{pc,s} & \hat{H}_{pc,pc} & \hat{H}_{pa,pc}^\dagger & 0 & \hat{H}_{da,pc}^\dagger \\ \hat{H}_{pa,s} & \hat{H}_{pa,pc} & \hat{H}_{pa,pa} & \hat{H}_{dc,pa}^\dagger & 0 \\ 0 & 0 & \hat{H}_{dc,pa} & \hat{H}_{dc,dc} & \hat{H}_{da,dc}^\dagger \\ 0 & \hat{H}_{da,pc} & 0 & \hat{H}_{da,dc} & \hat{H}_{da,da} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

ここで, 基底は以下のとおりである.

$$\begin{aligned} & (c_{s,c,\uparrow}, c_{s,c,\downarrow}, c_{s,a,\uparrow}, c_{s,a,\downarrow}, c_{p_x,c,\uparrow}, c_{p_y,c,\uparrow}, c_{p_z,c,\uparrow}, c_{p_x,c,\downarrow}, c_{p_y,c,\downarrow}, \\ & c_{p_z,c,\downarrow}, c_{p_x,a,\uparrow}, c_{p_y,a,\uparrow}, c_{p_z,a,\uparrow}, c_{p_x,a,\downarrow}, c_{p_y,a,\downarrow}, c_{p_z,a,\downarrow}, c_{d_1,c,\uparrow}, c_{d_2,c,\uparrow}, \\ & c_{d_3,c,\uparrow}, c_{d_4,c,\uparrow}, c_{d_5,c,\uparrow}, c_{d_1,c,\downarrow}, c_{d_2,c,\downarrow}, c_{d_3,c,\downarrow}, c_{d_4,c,\downarrow}, c_{d_5,c,\downarrow}, c_{d_1,a,\uparrow}, \\ & c_{d_2,a,\uparrow}, c_{d_3,a,\uparrow}, c_{d_4,a,\uparrow}, c_{d_5,a,\uparrow}, c_{d_1,a,\downarrow}, c_{d_2,a,\downarrow}, c_{d_3,a,\downarrow}, c_{d_4,a,\downarrow}, c_{d_5,a,\downarrow}) \end{aligned}$$

ハミルトニアン行列は 36×36 であり, スピン自由度, 9つの軌道自由度 (s, p^3, d^5), 副格子自由度がある. a と c はそれぞれアニオンとカチオンである. 超伝導状態を記述する BdG ハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{BdG}} = [\hat{H}_{\text{SnTe}} - \mu \hat{I}] \hat{\tau}_z + \hat{\Delta}_i \hat{\tau}_x, \quad (3.3)$$

である. τ_i は南部空間に対するパウリ行列である. μ はケミカルポテンシャル, \hat{I} は単位行列である. これまで, $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ における超伝導状態に関して, 比熱の温度依存性 [184], μ -SR による磁場侵入長の測定 [186], 熱伝導度の測定 [187] の結果はいずれもフルギャップ超伝導を示唆している. このため, 本論文ではフルギャップ超伝導に注目する. O_h に属する結晶で安定な超伝導ペアポテンシャルは Sigrst と Ueda によりまとめられている [180]. まず, フルギャップ超伝導となるものとして A_{1g} ペアがある. もっとも単純なスピン 1 重項, オンサイト対を考えた場合この A_{1g} に属するペアポテンシャルとなる. このペアポテンシャルは本質的に従来型 s 波超伝導状態と同じである. 一方で, p 波状態として, O_h の結晶では $A_{1u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$ の場合がありうるが, 単純化のために最近接の p_i - p_i ($i = x, y, z$) 軌道どうしのペアを考えた場合, E_u, T_{1u}, T_{2u} ペアはポイントノードもしくはラインノードを持ってしまう. このため, ここでは A_{1u} のペアポテンシャルに注目す

る。なお、より長距離や異なる軌道間のペアポテンシャルを考えた場合にもフルギャップとなる場合もあるが、ここではより安定と考えられる結晶の対称性を完全に満たすより近距離のペアリングを考える。また、フェルミ順位近傍はほぼ p 軌道に占有されているので、 s 軌道、 d 軌道のペアリングはここでは考えない。以上の仮定のもと、ペアポテンシャルとして、以下の行列を得る。

$$\hat{\Delta}_1 = \Delta \sum_{i=x,y,z} \hat{p}_i \hat{s}_0 \hat{\sigma}_0, \quad (3.4)$$

$$\hat{\Delta}_2 = \Delta \sum_{i=x,y,z} \sin \frac{k_i}{2} \hat{p}_i \hat{s}_i \hat{\sigma}_x, \quad (3.5)$$

ここで、 \hat{s}_i と $\hat{\sigma}_i$ はそれぞれスピンと副格子自由度に対応するパウリ行列である。ここでの基底では \hat{s}_0 がスピン 1 重項を意味し $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ がスピン 3 重項を意味する。また、 \hat{p}_i は以下の行列である。

$$\hat{p}_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{ix} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{iy} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{iz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

であり、基底は $(c_{s,\beta,\gamma}, c_{p_x,\beta,\gamma}, c_{p_y,\beta,\gamma}, c_{p_z,\beta,\gamma}, c_{d_{x^2-y^2},\beta,\gamma}, c_{d_{3z^2-r^2},\beta,\gamma}, c_{d_{xy},\beta,\gamma}, c_{d_{yz},\beta,\gamma}, c_{d_{zx},\beta,\gamma})$ となっている。ここで、 $\beta = a, c$, $\gamma = \uparrow, \downarrow$ である。ここでは、あくまで対称性から最も安定と考えられる偶パリティと奇パリティのペアポテンシャルを仮定し、その場合の超伝導特性を理解する。このようなペアが実現する背後にある物理を理解することは非常に重要であるがここでは踏み込まない。また、上式のとおり、各ペアポテンシャルを $\hat{\Delta}_1$ と $\hat{\Delta}_2$ と定義する。

次に、超伝導ペアの鏡映対称性についてみていく。すでに既約表現からわかるように、各ペアポテンシャルは (110) 鏡映操作に対して

$$\mathcal{M}_{(110)} \hat{\Delta}_1 \mathcal{M}_{(110)}^\dagger = \hat{\Delta}_1, \quad (3.7)$$

$$\mathcal{M}_{(110)} \hat{\Delta}_2 \mathcal{M}_{(110)}^\dagger = -\hat{\Delta}_2, \quad (3.8)$$

となる。ここで、 $\mathcal{M}_{(110)}$ は以下の行列で表すことができる (110) 鏡映演算子である。

$$\hat{\mathcal{M}}_{(110)} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{s}_x - \hat{s}_y) \otimes \hat{\sigma}_0 \otimes \hat{\mathcal{M}}_o, \quad (3.9)$$

$\hat{\mathcal{M}}_o$ は軌道空間に対する (110) 鏡映演算子で、具体的には、

$$\hat{\mathcal{M}}_o = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Δ_1 は (110) 鏡映操作に対して偶パリティであるので、 Δ_1 を仮定した BdG ハミルトニアンは (110) 鏡映面上で以下の演算子と交換する。

$$\hat{\mathcal{M}}_{(110)}^+ = \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{M}}_{(110)} & 0 \\ 0 & \hat{\mathcal{M}}_{(110)}^* \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

一方で、 Δ_2 を仮定した場合 H_{BdG} は以下の (110) 鏡映演算子と交換する。

$$\hat{\mathcal{M}}_{(110)}^- = \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{M}}_{(110)} & 0 \\ 0 & -\hat{\mathcal{M}}_{(110)}^* \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

表 3.1. に各ペアポテンシャルの特性をまとめた。

Pair potential	O_h	spin	I	$M_{(110)}$	energy gap
Δ_1	A_{1g}	singlet	+	+	full gap
Δ_2	A_{1u}	triplet	-	-	full gap

表 3.1 フルギャップペアポテンシャル Δ_1 と Δ_2 の特徴

3.4 トポロジカル数

ここでは、3.3 で導入した各超伝導状態のトポロジカルな性質を時間反転対称性と鏡映対称性を用いて議論する。 Δ_2 が実現した場合、系は時間反転操作に関して反対称、粒子-正孔、カイラル操作に関して対称であることから Altland-Zirnbauer のトポロジカル周期表の DIII に属する [45]。一方で、(110) 鏡映対称演算子 $\mathcal{M}_{(110)}^-$ は $(\mathcal{M}_{(110)}^-)^2 = -1$ であり、また、時間反転演算子 \mathcal{T} と交換、カイラル演算子 \mathcal{C} と反交換することから、Shiozaki-Sato の拡張された周期表の U_{+-} に属する [74]。さらに次元数 $d = 3$ 、鏡映操作により符号変換する座標数 $d_{\parallel} = 1$ であることから、この系は巻き付き数 W とミラーチェーン数 n_M の二つの Z トポロジカル数で特徴づけられることがわかる。巻き付き数についてはハミルトニアン行列が巨大なため直接数値計算はできないが、フェルミ面の構造からその偶奇性が

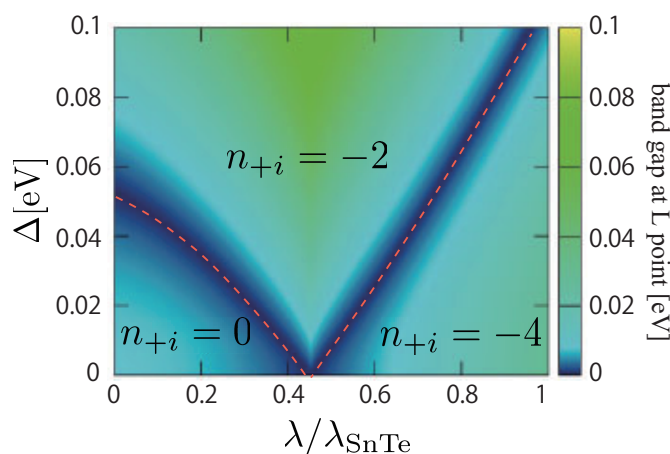


図 3.2 Δ_2 の場合のミラーチャーン数の相図．縦軸が超伝導ギャップの大きさ Δ で横軸がスピン軌道相互作用の大きさ $\lambda/\lambda_{\text{SnTe}}$ ．色は L 点におけるギャップの大きさを表している．赤い点線はギャップが閉じている点を表している．ギャップが閉じることに対応してミラーチャーン数に変化していることがわかる．[自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

わかる [188]. SnTe 系トポロジカル結晶絶縁体はドーピングすることで時間反転対称点である 4 つの L 点を囲むようにフェルミ面を持つ．このことから，巻き付き数は偶数であることがわかる．次に，ミラーチャーン数について議論する．ミラーチャーン数は T. Fukui らが導入した方法によって数値計算することができる [189]. 図 3.2 に超伝導ギャップ関数 Δ とスピン軌道相互作用 λ に関する，ミラーチャーン数の相図を示す．図の色は L 点におけるバンドギャップの大きさを示し，赤い点線はギャップが閉じた領域を示す．ここで，通常絶縁体からトポロジカル結晶絶縁体にバンド反転する点がフェルミ準位となるように $\mu = 0.27$ とした．図中に示した通り，ギャップが閉じるのに対応してミラーチャーン数が $-4 \rightarrow -2 \rightarrow 0$ と変化していることがわかる．これは， Bi_2Se_3 等の時間反転対称性に保護された表面状態を持つ三次元トポロジカル絶縁体が $-2 \rightarrow -1 \rightarrow 0$ と変化するのに対して異なっている [171].

3.5 アンドレーエフ束縛状態

ここでは，前節で導入したモデルを用い，超伝導状態における (001) 方向の表面状態を計算する．計算方法としては Umerski によって導かれたリカーシブグリーン関数法を用い半無限系で計算を行う [190]. ここでの計算は Eqs. (3.4) と (3.5) において $\Delta = 0.06$ eV とした．数値計算の都合上， Δ は実際の値よりも大きくとっているが，得られるアンドレーエフ束縛状態は定性的に違わない．また，角度分解光電子分光で観測されているフェルミ面と大きさが合うように，ケミカルポテンシャルは $\mu = -0.2$ eV とした [191]. このようなパラ

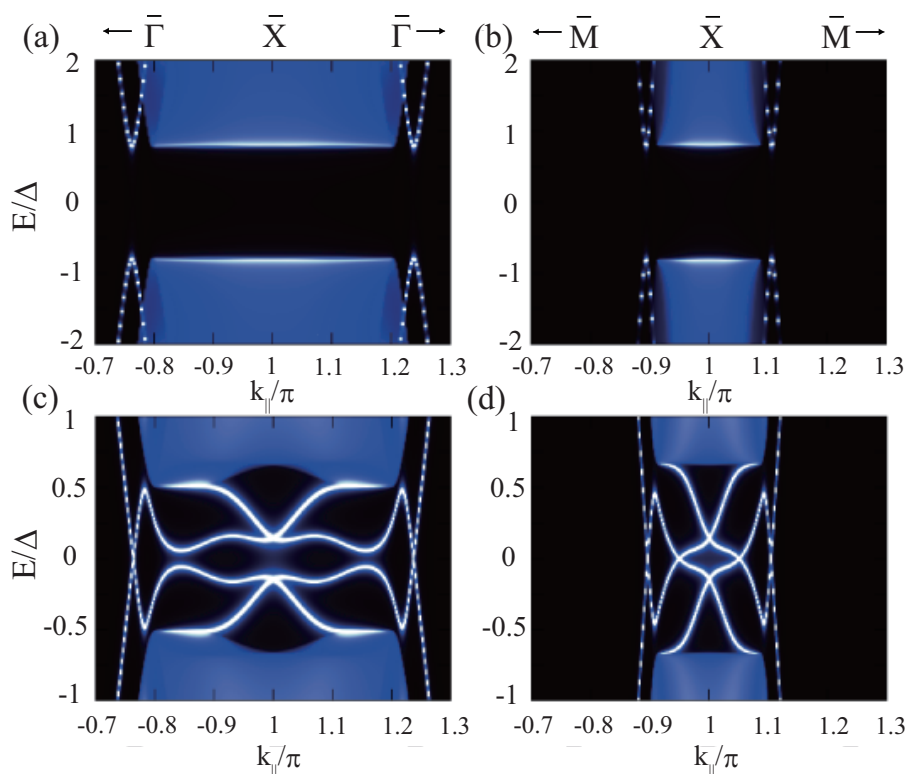


図 3.3 超伝導状態における (001) 表面のスペクトル関数. (a) と (b) は Δ_1 の場合でそれぞれ $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$ 線上と $\bar{M}-\bar{X}-\bar{M}$ 線上である. (c) は (d) は Δ_2 の場合でそれぞれ同様に, $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$ 線上と $\bar{M}-\bar{X}-\bar{M}$ 線上である. Δ_1 の場合にはバルク, 表面ともに超伝導ギャップがあり, 超伝導ギャップ内に状態を持たない. 一方で Δ_2 の場合, 鏡映対称性に保護されたゼロエネルギー状態を持つアンドレーエフ束縛状態を持つ. [自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

メータをとった場合, フェルミ準位において, 表面とバルクのバンドは十分に離れている.

まず, Δ_1 の場合について議論する. 図 3.3 の (a) と (b) はそれぞれ $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$ と $\bar{M}-\bar{X}-\bar{M}$ 線上のスペクトル関数である. この場合, バルクと表面状態どちらにもギャップがあき, 超伝導ギャップ内に表面状態は現れない. 図 3.3 (c) と (d) は Δ_2 の場合の場合のスペクトル関数である. $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$ 線上にミラーチャーン数-2 に対応したゼロエネルギー状態があるのがわかる. 常伝導状態ではシンプルな線形のダブルディラックコーンをもつものに対して, 超伝導状態のアンドレーエフ束縛状態はねじれたような特異な分散を持っていることがわかる. これは超伝導状態で現れるアンドレーエフ束縛状態と常伝導状態からある表面状態が混ざることによってこのような分散をとっている. 鏡映演算子を用いることで, このスペクトルをミラー固有値 $+i$ と $-i$ の空間にわけることができる. 各ミラー固有値のスペクトルを図 3.4 に示す. ミラーセクター $\pm i$ のチャーン数は $n_{\pm} = \mp 2$ となっており, それに対応して各セクターに 2 つのカイラルモードが存在する. 一方で図 3.3(d) にあるように $\bar{M}-\bar{X}-\bar{M}$ 上に

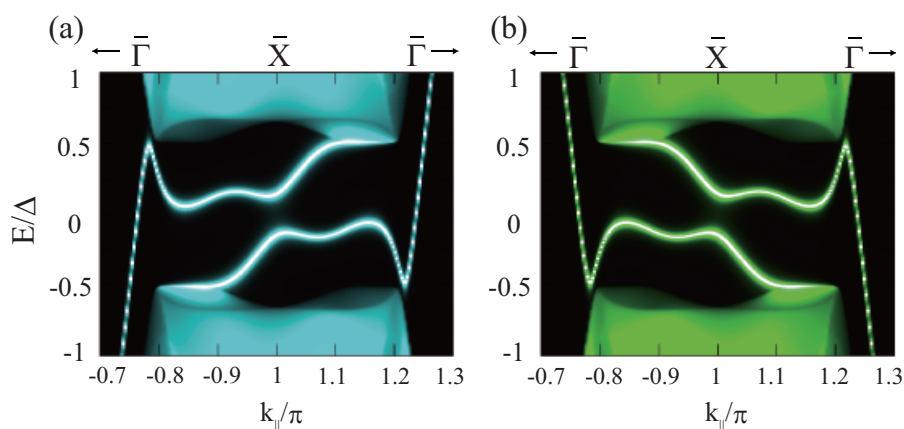


図 3.4 ミラー固有空間 $+i$ (a) と $-i$ (b) に分解した Δ_2 の (001) 表面におけるスペクトル関数鏡映対称線 $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} - $\bar{\Gamma}$ がプロットされている。[自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

も、ゼロエネルギーモードがあるのがわかる。これらのゼロモードは $\hat{M}_{(110)}$ と \hat{C} を組み合わせて定義できるゼロ次元のトポロジカル数で理解できる [166]。

次に表面状態の構造転移について詳しく見ていく。まずは時間反転対称性に保護されたディアックコーンを持つトポロジカル絶縁体にドーピングした系について簡単に復習する [192, 171, 172]。ドーピングしたトポロジカル絶縁体において奇パリティ、フルギャップ超伝導が実現した場合を考える。フェルミ準位に表面状態がかかっていない場合は図 3.5 (a) (I) のようなコーン型の表面アンドレーエフ束縛状態となる。しかし、ケミカルポテンシャルを下げていき、フェルミ準位に表面状態がかかった場合は、図 3.5 (a) (III,IV) のようなねじれた状態が現れる。また、ねじれる転移点近傍で図 3.5 (a) (II) のような、フラットライクな分散をもつ。このように構造転移近傍で平坦なバンドを持つのはゼロエネルギー点が時間反転対称点にピン止めされていることに起因している。これまでの超伝導体では、超伝導のギャップ関数が決まるとほぼ一意にアンドレーエフ束縛状態の分散がきまり、トンネル分光によりギャップ関数が特定できた。しかし、トポロジカル物質由来の超伝導体では、アンドレーエフ束縛状態が構造転移するため、常伝導状態の電子状態特に、フェルミ準位に表面状態があるかという点が重要であることがしめされている [192, 171, 172]。

次に、ドーピングしたトポロジカル結晶絶縁体の場合を議論する。図 3.5 (b) にケミカルポテンシャルを変えた場合の表面状態の構造の変化を示す。ここでは $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ を念頭においてるので、ホールドーピングの場合を示している。図 3.5 (b) (I) にあるように、フェルミ準位が表面状態にかかっていない場合、常伝導状態のようなダブルコーン型の分散を持つ。一方で、図 3.5(b)(III) と (IV) にあるように、フェルミ準位に表面状態がある場合はねじれた分散をもつアンドレーエフ束縛状態が現れる。しかし、構造転移するに伴い、ゼロエネルギーにフラットライクなバンドが現れる必要はない。なぜなら、

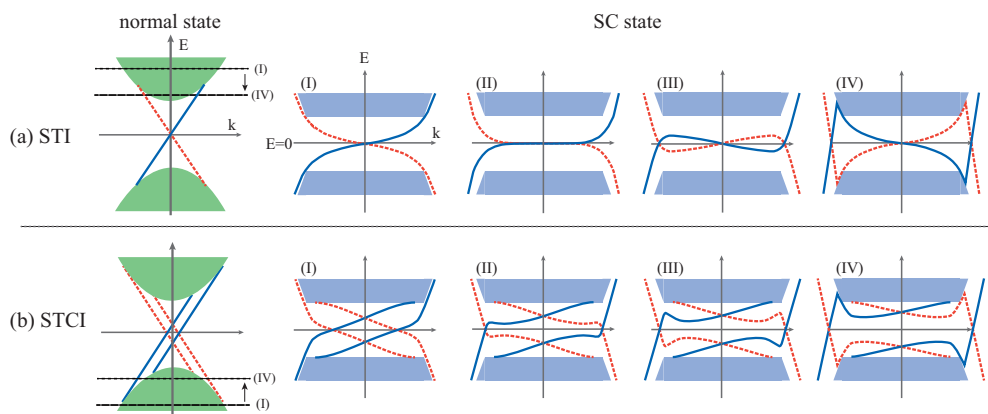


図 3.5 ドープしたトポロジカル物質におけるアンドレーエフ束縛状態の系統的構造変化. ここでは、ケミカルポテンシャル μ を変えた場合を示している. (a) はドープしたトポロジカル絶縁体の場合で、(b) はドープしたトポロジカル結晶絶縁体の場合である. 青い実線と赤い点線はそれぞれミラー固有値 $+i$ と $-i$ でラベルされる表面分散である. 緑と青のエリアはそれぞれ常伝導状態と超伝導状態のバルクの連続準位である. トポロジカル絶縁体としては $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ をトポロジカル結晶絶縁体としては $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ を念頭においているのでそれぞれ電子ドープとホールドープとなっている. どちらの状況でも (I) から (IV) に移るにつれキャリア数は増加している. [自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

ゼロエネルギー点は鏡映対称性に保護されているため、トポロジカル絶縁体の超伝導と異なり、鏡映対称線上を動かすることができるからである.

3.6 表面状態密度と実験の解釈

ここでは、表面状態密度についてみていく. 図 3.6 に Δ_2 の (001) 方向の表面状態密度 $\rho_s(E)/\rho_n(0)$ の数値計算結果を示す. 図のとおり $E/\Delta = \pm 0.49$ と ± 0.16 に合計 4 つのピークをもつことがわかる. つまり、このような超伝導状態が実現している場合、走査型トンネル顕微鏡のような低透過率のトンネルコンダクタンスの測定では 4 つのピーク構造がみえるはずである.

ポイントコンタクトの方法は、銀ペーストを使う方法やタングステンなどの固いチップを使う方法などいくつかの方法がある. これまで行われた、実験では銀ペーストを使って金のワイヤを用いている. このため、接地面が広く、段差や違う方向の表面の情報をひろう場合もありうる. 実際に、(111) 方向の表面を計算したのが図 3.1 である. 図 3.1(a, b) は常伝導状態の (111) 表面の鏡映線 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 間のスペクトル図で、表面が Sn か Te で表面状態が異なることがわかる. (111) 表面の場合、 L 点は図 3.1 の $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点に射影される. (001) 表面の場合とは異なり (111) 表面の場合は L 点は重なって射影されず、それぞれシングルの表面ディラックコーンを持つ. 図 3.1(c, d), はそれぞれ Sn 表面と Te 表面の場合で Δ_2

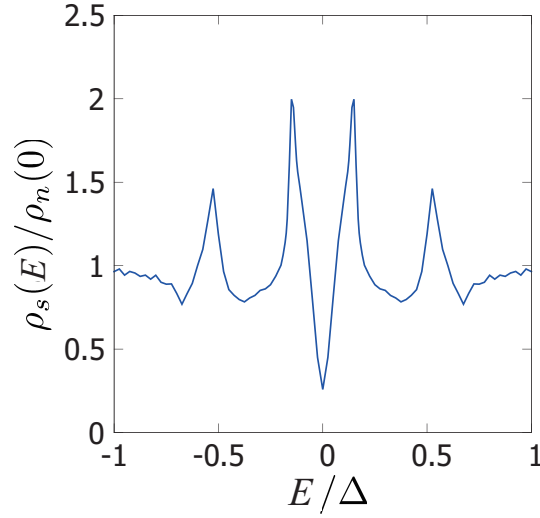


図 3.6 Δ_2 の場合の (001) 表面状態密度. $E/\Delta = \pm 0.49$ と ± 0.16 に合計 4 つのピークをもつ. [自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

が実現した場合である. (111) 表面の場合, L 点回りのフェルミ面は重なって射影されず, $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点にミラーチェーン数 $n_M = -2$ に対応したゼロエネルギー状態を持つアンドレーエフ束縛状態を持つ. Te 表面を見た場合, 常伝導状態で $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点のバレー間に表面状態があり, それが超伝導状態でも残っているのがわかる. (111) 表面の場合, ゼロエネルギー状態は $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} に固定されており, ケミカルポテンシャルを変えることで起こる構造転移に伴い, フラットライクな分散を持つ. そのためコンダクタンスの測定でゼロ電圧ピークを示す可能性がある. また, 文献 [193] では常伝導状態におけるスラブ状の SnTe の端状態を計算している. この場合, (001) 方向の層数の偶奇性に依りて (100) 方向の端状態が劇的に変化することが示されている. 同様のことは超伝導状態で起こった場合, 段差の有無はコンダクタンスの測定に大きな影響を与えることが考えられる.

3.6.1 $p + is$ 状態

最後に, $p + is$ のペアリングつまり $\Delta_2 + i\Delta_1$ の状態の表面状態についても議論する. M. Novak らの実験では不純物濃度に対する転移温度 T_c が従来型 BCS 超伝導でも p -波超伝導のものでもないふるまいを見せており, $p + is$ ペアの可能性も指摘されている [184]. また P. Goswami からも理論的に $p + is$ ペアの可能性を指摘している [194]. 図 3.8 に $\Delta_2 + i\Delta_1$ を仮定した場合の (001) 表面スペクトルの計算結果を示す. ここでは Δ_1 と Δ_2 の割合を 1:1 にした. 図 3.8(a) からわかるようにこの場合, 鏡映線上 $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} であってもゼロエネルギー状態は残らない. これは $\Delta_2 + i\Delta_1$ 状態が (110) 面鏡映対称性を持たないことに起因している.

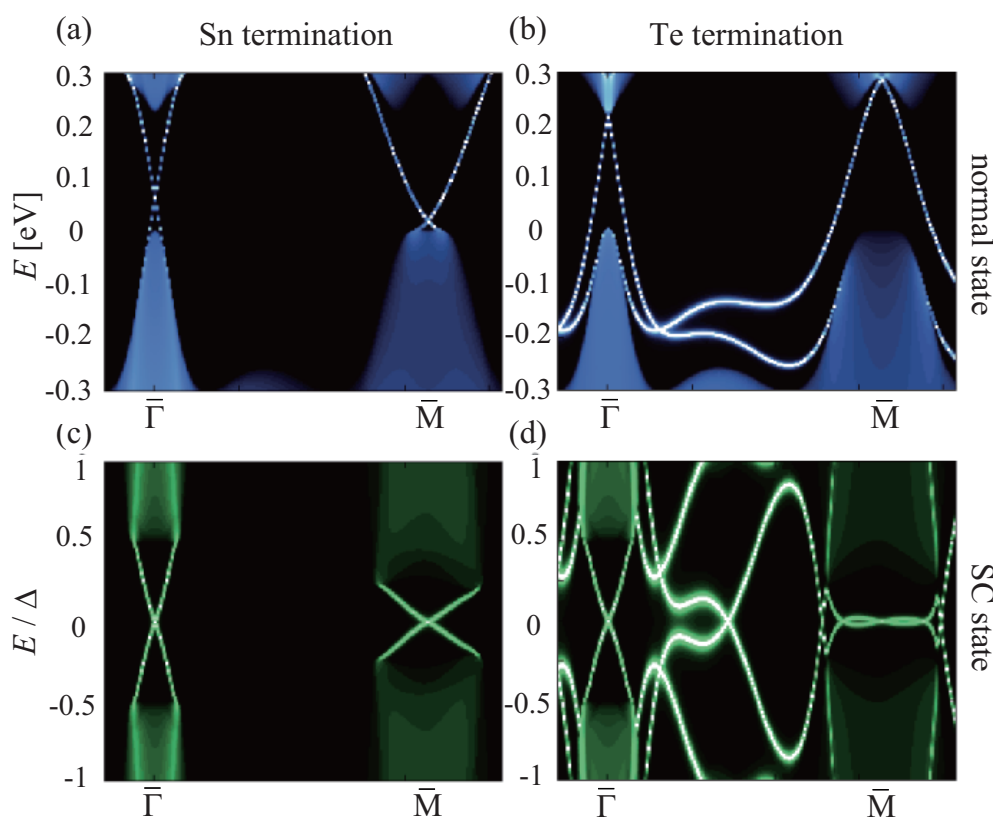


図 3.7 (111) 表面のスペクトル関数. 鏡映対称線 $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} 上をプロットした. (a) と (b) は常伝導状態におけるスペクトル関数でそれぞれ Sn と Te が表面の場合である. (c) と (d) は Δ_2 の場合が実現した場合の超伝導表面スペクトルである. ここでは, (001) 表面の計算同様に, $\mu = -0.2$ eV としている. [原著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

3.7 まとめと展望

ここでは, 鏡映対称性に保護されたディラックコーンを持つトポロジカル結晶絶縁体での超伝導状態におけるアンドレーエフ束縛状態を調べた. 特に, 実験で示唆されているフルギャップの超伝導ペアポテンシャルを仮定して計算を行った. その結果, 奇パリティのフルギャップの超伝導ペアを考えた場合, 拡張されたトポロジカル周期表の $DIIIU_{+-}$ ($D = 3, D_{\parallel} = 1$) に属し, ミラーチャーン数-2をもつことがわかった. それに対応して, 表面に鏡映対称性に保護されたゼロエネルギー状態が現れることがわかった. これまでに知られている超伝導におけるアンドレーエフ束縛状態は, いずれも時間反転対称性や粒子-正孔対称性に保護されたゼロエネルギー状態を持っていた. 鏡映対称性のみで保護されている超伝導ゼロエネルギー状態はこれまでになくこの意味で新しい. また, 超伝導状態において, 時間反転対称性や粒子-正孔対称性を破ることは, 超伝導状態そのものを壊

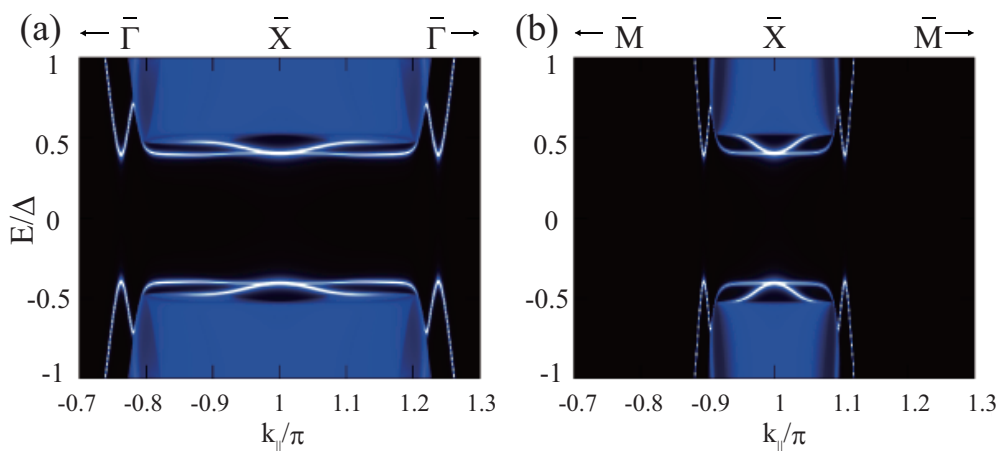


図 3.8 $\Delta_2 + i\Delta_1$ 状態における (001) 方向の表面スペクトル. Δ_1 と Δ_2 は 1:1 の割合である. [自著論文 Phys. Rev. B 92, 174527 (2015) より転載]

してしまう. そのためアンドレーエフ束縛状態を磁場等で制御し, 表面の超伝導熱流を操作するのは容易ではない. しかし, 我々が示した鏡映対称性で守られたアンドレーエフ束縛状態は電場やストレインなど, 超伝導状態そのものへの影響が少ない外場でも表面の超伝導熱流を制御することができる. また, アンドレーエフ束縛状態がケミカルポテンシャルを変えることで変化する様子を示した. フェルミ準位にバルク状態のみある場合は, 常伝導状態同様なダブルコーン型の分散を持つが, フェルミ準位にバルクと表面状態がある場合はねじれた表面アンドレーエフ束縛状態があらわれることがわかった. トポロジカル絶縁体における超伝導のアンドレーエフ束縛状態はゼロエネルギー点が時間反転対称点に固定されているので, 分散がねじれるときにフラットライクな分散をもち, ゼロ電圧コンダクタンスピークをもつ. 一方でトポロジカル結晶絶縁体における超伝導 (Δ_2) のゼロエネルギー状態は鏡映対称線上を動かすることができるので, ねじれる状況でゼロエネルギー近傍にフラットな分散は出る必要がない. また, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ においては, ブリルアンゾーン中心の Γ 点近傍でフェルミ面をもち, 有効的に連続回転があるとみなせる. そのため, ねじれが起こると二次元的なフラット分散が現れる. 一方で, $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ においては, ゾーン境界にフェルミ面を持つため, 表面垂直軸に対して 2 回の回転対称性しかない. そのため仮にある方向にフラットライクな分散がでて, ほかの方向は必ずしもフラットな分散を持つわけではない. このため, ポイントコンタクトの実験で見えているゼロ電圧コンダクタンスピークは出にくいと考えられる. 実際に表面状態密度を計算したところ, 4 つのピークを持つことがわかった.

本論文では, 常伝導状態における電子状態を記述するために, s 軌道や d 軌道などフェルミ準位近傍ではほとんど重要ではない軌道も含めた 9 軌道のモデルを採用している. しかし, C. Fang らは SnTe のフェルミ準位近傍の電子状態を重要な 2 軌道だけで記述できるモデルを提案している [195]. このモデルを使うことでノードのあるペアリングなど, より網

羅的に SnTe の超伝導状態を調べることができる。

第4章

結語

ここでは本論文の結論と今後の展望について記す。

本研究では、トポロジカル物質における内因的超伝導について研究を行った。トポロジカル絶縁体にキャリアドーピングした系： $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導状態におけるバルク物理特性、トポロジカル結晶絶縁体にキャリアドーピングした系： $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ の超伝導状態における表面状態について議論してきた。以下にその主要な結果と今後の展望をまとめる。

トポロジカル絶縁体の超伝導状態におけるバルク電子特性

- 軌道基底で波数依存しない4つの超伝導ペアポテンシャルはそれぞれフェルミ面上で特徴的な超伝導ギャップ構造、スピン (d ベクトル) の構造を持つことを解析的に明らかにした。
- 各超伝導ペアポテンシャルを仮定して、電子比熱、スピン帯磁率、核磁気緩和率の温度依存性を数値的に計算した。その結果、各超伝導ペアポテンシャルの超伝導ギャップ構造、スピン構造を反映して、特徴的なふるまいをみせることを明らかにした。特に、スピン帯磁率の温度依存性は、磁場の印加方向を変えることにより、各超伝導状態を完全に区別できることを示した。
- 我々の計算結果と後に行われたスピン帯磁率の実験結果の比較により、 Δ_4 状態、つまり、ネマティック超伝導状態が実現していることが明らかとなった。

トポロジカル結晶絶縁体の超伝導状態における表面電子物性

- 奇パリティのフルギャップの超伝導状態 Δ_2 を考えた場合、表面に鏡映対称性に保護されたゼロエネルギー状態が現れることがわかった。これまでに知られている超伝導におけるアンドレーエフ束縛状態は、いずれも時間反転対称性や粒子-正孔対称性に保護されたゼロエネルギー状態を持っていた。鏡映対称性を破ることでギャップアウトする超伝導ゼロエネルギー状態はこれまでになくこの意味で新しい。
- アンドレーエフ束縛状態が化学ポテンシャルを変えることで変化する様子を示した。フェルミ準位にバルク状態のみある場合は、常伝導状態同様なダブルコーン型の分散を持つが、フェルミ準位にバルクと表面状態がある場合はねじれた表面アンドレーエフ束縛状態があらわれることを明らかにした。トポロジカル絶縁体における超伝導のアンドレーエフ束縛状態はゼロエネルギー一点が時間反転対称点に固定されているので、分散がねじれるときにフラットライクな分散をもつ。一方でトポロジカル結晶絶縁体における超伝導のゼロエネルギー状態は鏡映対称線上を動かすることができるので、ねじれる状況でゼロエネルギー近傍にフラットな分散は出る必要がない。
- 奇パリティのフルギャップの超伝導状態 Δ_2 の場合の表面状態密度のエネルギー依存性を計算した結果、超伝導ギャップ内に4つのピーク構造を持つ。

今後の展望

現在見つかったトポロジカル超伝導体は、多面的で絶え間ない実験的検証と理論的考察によりその存在が確立されてきた。本研究ではスピン帯磁率の温度依存性を議論することで $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ がネマティック超伝導状態であるという一定の結論を導いた。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ においても、今後、より多角的にこのネマティック状態が検証されることを期待したい。また、スピン軌道相互作用の高次の項が重要であることが示唆されているが、なぜネマティック超伝導が実現しているという本質的な問いに対して、微視的な理論をもって答えることはできていない。Sr や Nb をドーブした系でも同様にネマティック超伝導状態の実現を示唆する報告があり、この問いに答えることは、今後、超伝導の理論研究の中でより重要な課題となってくると考えられる。

空間反転対称なワイル半金属では特異なスピン構造により確かに、トポロジカル超伝導が安定になることがわかっている。しかし、他のトポロジカル物質では、必ずしもそうとは限らない。特に時間反転対称性と空間反転対称性がある系、つまり、トポロジカル絶縁体やトポロジカル結晶絶縁体、ディラック半金属ではスピン縮退があるため、トポロジカル超伝導を実現するには軌道間のペアを作らなくてはならず、さらに他の効果を考える必要である。本研究では、トポロジカル物質における超伝導という切り口で議論を展開してきたが、果たしてこの切り口そのものが本質的なのかという疑問を常に抱き続けてきた。しかし、第1章の表 1.2 をつくり、はじめて気づいたが、トポロジカル物質由来の超伝導体のうち実に半数近くの物質で何らかのトポロジカル超伝導性を示している。この客観的事実の積み重ねはトポロジカル物質の超伝導という切り口の妥当性を裏付けているのではないだろうか。しかし、あえて別の見方もできるかもしれない。多くの物質でそのトポロジカル超伝導性はポイントコンタクトによるアンドレーエフ束縛状態の有無により確認されている。つまり、実験方法とそれを裏付ける理論がそもそも完全でないこともありうる。トポロジカル物質の超伝導の背後にある物理を理解することは重要であるが、実験方法そのものを検証する必要があるのかもしれない。そしてその背後にもまた新しい物理が隠れているのかもしれない。

トポロジカル超伝導は応用的側面からも重要視されている。特に、マヨラナフェルミオンを用いた量子演算や超伝導スピントロニクスはその実用性の高さからも実現が望まれている。しかし、これらを実現するトポロジカル超伝導体そのものの数が少なく、まずは、応用展開するための基盤となる物質の探索と基本的な性質の理解が必要である。本研究がその一助となっていればうれしい限りである。本研究では SnTe 系トポロジカル結晶絶縁体の超伝導状態において、鏡映対称性で保護されたゼロエネルギー状態が実現することを示した。このゼロエネルギー状態は鏡映対称性を破る摂動により壊すことができ、それに応じて準粒子スペクトルも変化する。つまり、外部電場やストレインで超伝導熱流や電流を制御できる。この発見が今後、超伝導エレクトロニクスの発展につながることを祈念して

終わりとする。

参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes: Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden (1911) Nos.119,120,122.
- [2] J. R. Schrieffer: *Theory Of Superconductivity* (Westview Press, 1971).
- [3] M. Tinkham: *Introduction to Superconductivity: Second Edition* (Dover Publications, 2004).
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld: Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, Naturwiss **21** (1933) 787.
- [5] F. London: On the Problem of the Molecular Theory of Superconductivity, Phys. Rev. **74** (1948) 562.
- [6] V. L. Ginzburg and L. D. Landau: On the Theory of superconductivity, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20** (1950) 1064.
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: Theory of Superconductivity, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [8] 黒木和彦 and 青木秀夫: 多体電子論 2 超伝導 (東京大学出版, 1999).
- [9] A. J. Leggett: A theoretical description of the new phases of liquid ^3He , Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
- [10] G. R. Stewart: Heavy-fermion systems, Rev. Mod. Phys. **56** (1984) 755.
- [11] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen: Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity, Rev. Mod. Phys. **78** (2006) 17.
- [12] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, and K. Ishida: Evaluation of Spin-Triplet Superconductivity in Sr_2RuO_4 , Journal of the Physical Society of Japan **81** (2012) 011009.
- [13] A. P. Mackenzie and Y. Maeno: The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing, Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 657.
- [14] R. Joynt and L. Taillefer: The superconducting phases of UPt_3 , Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 235.
- [15] R. Balian and N. R. Werthamer: Superconductivity with Pairs in a Relative p Wave, Phys. Rev. **131** (1963) 1553.
- [16] M. Matsumoto and M. Sigrist: Quasiparticle States near the Surface and the

- Domain Wall in a $p_x \pm ip_y$ -Wave Superconductor, Journal of the Physical Society of Japan **68** (1999) 994.
- [17] C.-R. Hu: Midgap surface states as a novel signature for $d_{xa}^2-x_b^2$ -wave superconductivity, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1526.
- [18] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Theory of Tunneling Spectroscopy of d -Wave Superconductors, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3451.
- [19] S. Kashiwaya and Y. Tanaka: Tunnelling effects on surface bound states in unconventional superconductors, Reports on Progress in Physics **63** (2000) 1641.
- [20] M. Yamashiro, Y. Tanaka, and S. Kashiwaya: Theory of tunneling spectroscopy in superconducting Sr_2RuO_4 , Phys. Rev. B **56** (1997) 7847.
- [21] M. Yamashiro, Y. Tanaka, Y. Tanuma, and S. Kashiwaya: Theory of Tunneling Conductance for Normal Metal/Insulator/ Triplet Superconductor Junction, Journal of the Physical Society of Japan **67** (1998) 3224.
- [22] C. Honerkamp and M. Sigrist: Andreev Reflection in Unitary and Non-Unitary Triplet States, Journal of Low Temperature Physics **111** (1998) 895.
- [23] F. Laube, G. Goll, H. v. Löhneysen, M. Fogelström, and F. Lichtenberg: Spin-Triplet Superconductivity in Sr_2RuO_4 Probed by Andreev Reflection, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 1595.
- [24] Z. Q. Mao, K. D. Nelson, R. Jin, Y. Liu, and Y. Maeno: Observation of Andreev Surface Bound States in the 3-K Phase Region of Sr_2RuO_4 , Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 037003.
- [25] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper: New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 494.
- [26] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs: Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 405.
- [27] M. Kohmoto: Topological invariant and the quantization of the Hall conductance, Annals of Physics **160** (1985) 343 .
- [28] : Quantal phase factors accompanying adiabatic changes, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **392** (1984) 45.
- [29] F. D. M. Haldane: Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly", Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2015.
- [30] C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei,

-
- L.-L. Wang, Z.-Q. Ji, Y. Feng, S. Ji, X. Chen, J. Jia, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, K. He, Y. Wang, L. Lu, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue: Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator, *Science* **340** (2013) 167.
- [31] C. L. Kane and E. J. Mele: Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 146802.
- [32] C. L. Kane and E. J. Mele: Quantum Spin Hall Effect in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 226801.
- [33] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang: Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells, *Science* **314** (2006) 1757.
- [34] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang: Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells, *Science* **318** (2007) 766.
- [35] J. E. Moore and L. Balents: Topological invariants of time-reversal-invariant band structures, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 121306.
- [36] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele: Topological Insulators in Three Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 106803.
- [37] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase, *Nature* **452** (2008) 970.
- [38] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime, *Nature* **460** (2009) 1101.
- [39] Y. Ando: Topological Insulator Materials, *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 102001.
- [40] B. Yan and A. de Visser: Half-Heusler topological insulators, *MRS Bulletin* **39** (2014) 859.
- [41] Z. F. Wang, Z. Liu, and F. Liu: Organic topological insulators in organometallic lattices, *Nature Communications* **4** (2013) 1471.
- [42] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig: Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 195125.
- [43] S. Ryu, A. P. Schnyder, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig: Topological insulators and superconductors: tenfold way and dimensional hierarchy, *New Journal of Physics* **12** (2010) 065010.

- [44] A. Kitaev: Periodic table for topological insulators and superconductors, AIP Conference Proceedings **1134** (2009) 22.
- [45] A. Altland and M. R. Zirnbauer: Nonstandard symmetry classes in mesoscopic normal-superconducting hybrid structures, Phys. Rev. B **55** (1997) 1142.
- [46] M. Stone, A. Garg, and P. Muzikar: Possible Resolution of the Angular Momentum Paradox: Fractional Charge, Twist, and Topology in $^3\text{He-A}$, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2328.
- [47] G. E. Volovik: *The Universe in a Helium Droplet* (Oxford University Press, 2003).
- [48] N. Read and D. Green: Paired states of fermions in two dimensions with breaking of parity and time-reversal symmetries and the fractional quantum Hall effect, Phys. Rev. B **61** (2000) 10267.
- [49] M. Sato, Y. Tanaka, K. Yada, and T. Yokoyama: Topology of Andreev bound states with flat dispersion, Phys. Rev. B **83** (2011) 224511.
- [50] E. Majorana: Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone, Il Nuovo Cimento (1924-1942) **14** (2008) 171.
- [51] C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. Das Sarma: Non-Abelian anyons and topological quantum computation, Rev. Mod. Phys. **80** (2008) 1083.
- [52] M. Sato: Non-Abelian statistics of axion strings, Physics Letters B **575** (2003) 126 .
- [53] L. Fu and C. L. Kane: Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 096407.
- [54] M. Sato, Y. Takahashi, and S. Fujimoto: Non-Abelian Topological Order in s -Wave Superfluids of Ultracold Fermionic Atoms, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 020401.
- [55] R. M. Lutchyn, J. D. Sau, and S. Das Sarma: Majorana Fermions and a Topological Phase Transition in Semiconductor-Superconductor Heterostructures, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 077001.
- [56] Y. Oreg, G. Refael, and F. von Oppen: Helical Liquids and Majorana Bound States in Quantum Wires, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 177002.
- [57] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven: Signatures of Majorana Fermions in Hybrid Superconductor-Semiconductor Nanowire Devices, Science **336** (2012) 1003.
- [58] L. Fu and C. L. Kane: Topological insulators with inversion symmetry, Phys. Rev. B **76** (2007) 045302.
- [59] J. C. Y. Teo, L. Fu, and C. L. Kane: Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Phys. Rev. B

- 78** (2008) 045426.
- [60] L. Fu: Topological Crystalline Insulators, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 106802.
- [61] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu: Topological crystalline insulators in the SnTe material class, *Nature Communications* **3** (2012) 982.
- [62] Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando: Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe, *Nature Physics* **8** (2012) 800.
- [63] S.-Y. Xu, C. Liu, N. Alidoust, M. Neupane, D. Qian, I. Belopolski, J. D. Denlinger, Y. J. Wang, H. Lin, L. A. Wray, G. Landolt, B. Slomski, J. H. Dil, A. Marcinkova, E. Morosan, Q. Gibson, R. Sankar, F. C. Chou, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan: Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, *Nature Communications* **3** (2012) 1192.
- [64] P. Dziawa, B. J. Kowalski, K. Dybko, R. Buczko, A. Szczerbakow, M. Szot, E. Lusakowska, T. Balasubramanian, B. M. Wojek, M. H. Berntsen, O. Tjernberg, and T. Story: Topological crystalline insulator states in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, *Nature Materials* **11** (2012) 1023.
- [65] J. Liu, T. H. Hsieh, P. Wei, W. Duan, J. Moodera, and L. Fu: Spin-filtered edge states with an electrically tunable gap in a two-dimensional topological crystalline insulator, *Nature Materials* **13** (2013) 178.
- [66] C. Fang, M. J. Gilbert, and B. A. Bernevig: Large-Chern-Number Quantum Anomalous Hall Effect in Thin-Film Topological Crystalline Insulators, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 046801.
- [67] R.-J. Slager, A. Mesaros, V. Juricic, and J. Zaanen: The space group classification of topological band-insulators, *Nature Physics* **9** (2012) 98.
- [68] T. L. Hughes, E. Prodan, and B. A. Bernevig: Inversion-symmetric topological insulators, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 245132.
- [69] C. Fang, M. J. Gilbert, and B. A. Bernevig: Bulk topological invariants in non-interacting point group symmetric insulators, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 115112.
- [70] W. A. Benalcazar, J. C. Y. Teo, and T. L. Hughes: Classification of two-dimensional topological crystalline superconductors and Majorana bound states at disclinations, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 224503.
- [71] Y. Ueno, A. Yamakage, Y. Tanaka, and M. Sato: Symmetry-Protected Majorana Fermions in Topological Crystalline Superconductors: Theory and Application to Sr_2RuO_4 , *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 087002.
- [72] F. Zhang, C. L. Kane, and E. J. Mele: Topological Mirror Superconductivity,

- Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 056403.
- [73] C.-K. Chiu, H. Yao, and S. Ryu: Classification of topological insulators and superconductors in the presence of reflection symmetry, Phys. Rev. B **88** (2013) 075142.
- [74] K. Shiozaki and M. Sato: Topology of crystalline insulators and superconductors, Phys. Rev. B **90** (2014) 165114.
- [75] K. Shiozaki, M. Sato, and K. Gomi: Topology of nonsymmorphic crystalline insulators and superconductors, Phys. Rev. B **93** (2016) 195413.
- [76] K. Shiozaki, M. Sato, and K. Gomi: Z_2 topology in nonsymmorphic crystalline insulators: Mbius twist in surface states, Phys. Rev. B **91** (2015) 155120.
- [77] Z. Wang, A. Alexandradinata, R. J. Cava, and B. A. Bernevig: Hourglass fermions, Nature **532** (2016) 189.
- [78] Q.-Z. Wang and C.-X. Liu: Topological nonsymmorphic crystalline superconductors, Phys. Rev. B **93** (2016) 020505.
- [79] S. Murakami: Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: emergence of a topological gapless phase, New Journal of Physics **9** (2007) 356.
- [80] S. Murakami, S. Iso, Y. Avishai, M. Onoda, and N. Nagaosa: Tuning phase transition between quantum spin Hall and ordinary insulating phases, Phys. Rev. B **76** (2007) 205304.
- [81] A. A. Burkov: Topological semimetals, Nature Materials **15** (2016) 1145 EP .
- [82] A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai, and B. A. Bernevig: Type-II Weyl semimetals, Nature **527** (2015) 495.
- [83] E. Tichovolsky and J. Mavroides: Magnetoreflexion studies on the band structure of bismuth-antimony alloys, Solid State Communications **7** (1969) 927 .
- [84] B.-J. Yang, T. Morimoto, and A. Furusaki: Topological charges of three-dimensional Dirac semimetals with rotation symmetry, Phys. Rev. B **92** (2015) 165120.
- [85] B.-J. Yang and N. Nagaosa: Classification of stable three-dimensional Dirac semimetals with nontrivial topology, Nature Communications **5** (2014) 4898.
- [86] Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, and Z. Fang: Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 , Phys. Rev. B **88** (2013) 125427.
- [87] M. Neupane, S.-Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou, and M. Z. Hasan: Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 , Nature Communications **5** (2014) 3786.

-
- [88] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, and R. J. Cava: Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 027603.
- [89] H. Yi, Z. Wang, C. Chen, Y. Shi, Y. Feng, A. Liang, Z. Xie, S. He, J. He, Y. Peng, X. Liu, Y. Liu, L. Zhao, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, M. Nakatake, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Z. Xu, C. Chen, X. Dai, Z. Fang, and X. J. Zhou: Evidence of Topological Surface State in Three-Dimensional Dirac Semimetal Cd_3As_2 , *Scientific Reports* **4** (2014) 6106.
- [90] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain, and Y. L. Chen: A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 , *Nature Materials* **13** (2014) 677.
- [91] Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, and Y. L. Chen: Discovery of a Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal, Na_3Bi , *Science* **343** (2014) 864.
- [92] S.-Y. Xu, C. Liu, S. K. Kushwaha, R. Sankar, J. W. Krizan, I. Belopolski, M. Neupane, G. Bian, N. Alidoust, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, C.-Y. Huang, W.-F. Tsai, H. Lin, P. P. Shibayev, F.-C. Chou, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: Observation of Fermi arc surface states in a topological metal, *Science* **347** (2015) 294.
- [93] S. K. Kushwaha, J. W. Krizan, B. E. Feldman, A. Gyenis, M. T. Randeria, J. Xiong, S.-Y. Xu, N. Alidoust, I. Belopolski, T. Liang, M. Z. Hasan, N. P. Ong, A. Yazdani, and R. J. Cava: Bulk crystal growth and electronic characterization of the 3D Dirac semimetal Na_3Bi , *APL Materials* **3** (2015) 041504.
- [94] H. Huang, S. Zhou, and W. Duan: Type-II Dirac fermions in the PtSe_2 class of transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 121117.
- [95] T.-R. Chang, S.-Y. Xu, D. S. Sanchez, S.-M. Huang, G. Chang, C.-H. Hsu, G. Bian, I. Belopolski, Z.-M. Yu, X. Xu, C. Xiang, S. A. Yang, T. Neupert, H.-T. Jeng, H. Lin, and M. Zahid Hasan: Type-II Topological Dirac Semimetals: Theory and Materials Prediction (VAI_3 family), *ArXiv e-prints* (2016) 1606.07555.
- [96] C. Le, S. Qin, X. Wu, X. Dai, P. Fu, C. Fang, and J. Hu: Three-dimensional topological critical Dirac semimetal in AMgBi ($A = \text{K, Rb, Cs}$), *Phys. Rev. B* **96** (2017) 115121.
- [97] H. Weng, C. Fang, Z. Fang, and X. Dai: Topological semimetals with triply degenerate nodal points in θ -phase tantalum nitride, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 241202.
- [98] H. Weng, C. Fang, Z. Fang, and X. Dai: Coexistence of Weyl fermion and massless

- triply degenerate nodal points, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 165201.
- [99] P.-J. Guo, H.-C. Yang, K. Liu, and Z.-Y. Lu: Triply degenerate nodal points in RERh_6Ge_4 (RE=Y, La, Lu), ArXiv e-prints (2017) 1711.03370.
- [100] D. A. Pshenay-Severin, Y. V. Ivanov, A. A. Burkov, and A. T. Burkov: Band structure and unconventional electronic topology of CoSi, ArXiv e-prints (2017) 1710.07359.
- [101] T. Kariyado and M. Ogata: Evolution of band topology by competing band overlap and spin-orbit coupling: Twin Dirac cones in Ba_3SnO as a prototype, *Phys. Rev. Materials* **1** (2017) 061201.
- [102] M. Sato and Y. Ando: Topological superconductors: a review, *Reports on Progress in Physics* **80** (2017) 076501.
- [103] H. Nielsen and M. Ninomiya: A no-go theorem for regularizing chiral fermions, *Physics Letters B* **105** (1981) 219 .
- [104] G. Y. Cho, J. H. Bardarson, Y.-M. Lu, and J. E. Moore: Superconductivity of doped Weyl semimetals: Finite-momentum pairing and electronic analog of the $^3\text{He-A}$ phase, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 214514.
- [105] H. Wei, S.-P. Chao, and V. Aji: Odd-parity superconductivity in Weyl semimetals, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 014506.
- [106] G. Bednik, A. A. Zyuzin, and A. A. Burkov: Superconductivity in Weyl metals, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 035153.
- [107] K. Yada: private communication .
- [108] B. Lu, K. Yada, M. Sato, and Y. Tanaka: Crossed Surface Flat Bands of Weyl Semimetal Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 096804.
- [109] M. Alidoust, K. Halterman, and A. A. Zyuzin: Superconductivity in type-II Weyl semimetals, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 155124.
- [110] P. Hosur, X. Dai, Z. Fang, and X.-L. Qi: Time-reversal-invariant topological superconductivity in doped Weyl semimetals, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 045130.
- [111] K. Kirshenbaum, P. S. Syers, A. P. Hope, N. P. Butch, J. R. Jeffries, S. T. Weir, J. J. Hamlin, M. B. Maple, Y. K. Vohra, and J. Paglione: Pressure-Induced Unconventional Superconducting Phase in the Topological Insulator Bi_2Se_3 , *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 087001.
- [112] K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, and G.-q. Zheng: Spin-rotation symmetry breaking in the superconducting state of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Nat. Phys.* **12** (2016) 852.
- [113] S. Yonezawa, K. Tajiri, S. Nakata, Y. Nagai, Z. Wang, K. Segawa, Y. Ando, and Y. Maeno: Thermodynamic evidence for nematic superconductivity in

- $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Nat. Phys.* **13** (2017) 123.
- [114] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando: Topological Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 217001.
- [115] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava: Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 057001.
- [116] G. Du, Y. Li, J. Schneeloch, R. D. Zhong, G. Gu, H. Yang, H. Lin, and H.-H. Wen: Superconductivity with two-fold symmetry in topological superconductor $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **60** (2017) 037411.
- [117] Z. Liu, X. Yao, J. Shao, M. Zuo, L. Pi, S. Tan, C. Zhang, and Y. Zhang: Superconductivity with Topological Surface State in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Journal of the American Chemical Society* **137** (2015) 10512.
- [118] T. Asaba, B. J. Lawson, C. Tinsman, L. Chen, P. Corbae, G. Li, Y. Qiu, Y. S. Hor, L. Fu, and L. Li: Rotational Symmetry Breaking in a Trigonal Superconductor Nb-doped Bi_2Se_3 , *Phys. Rev. X* **7** (2017) 011009.
- [119] J. Shen, W.-Y. He, N. F. Q. Yuan, Z. Huang, C.-w. Cho, S. H. Lee, Y. S. Hor, K. T. Law, and R. Lortz: Nematic topological superconducting phase in Nb-doped Bi_2Se_3 , *npj Quantum Materials* **2** (2017) 59.
- [120] Y. Qiu, K. Nocona Sanders, J. Dai, J. E. Medvedeva, W. Wu, P. Ghaemi, T. Vojta, and Y. San Hor: Time reversal symmetry breaking superconductivity in topological materials, *ArXiv e-prints* (2015) 1512.03519.
- [121] S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando: Superconductor derived from a topological insulator heterostructure, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 220504.
- [122] K. Nakayama, H. Kimizuka, Y. Tanaka, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando: Observation of two-dimensional bulk electronic states in the superconducting topological insulator heterostructure $\text{Cu}_x(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$: Implications for unconventional superconductivity, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 100508.
- [123] J. L. Zhang, S. J. Zhang, H. M. Weng, W. Zhang, L. X. Yang, Q. Q. Liu, S. M. Feng, X. C. Wang, R. C. Yu, L. Z. Cao, L. Wang, W. G. Yang, H. Z. Liu, W. Y. Zhao, S. C. Zhang, X. Dai, Z. Fang, and C. Q. Jin: Pressure-induced superconductivity in topological parent compound Bi_2Te_3 , *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108** (2011) 24.
- [124] M. A. Il'ina and E. S. Itskevich: Superconductivity of bismuth telluride at high pressure **17** (1975) 154.

- [125] Y. Hor, J. Checkelsky, D. Qu, N. Ong, and R. Cava: Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **72** (2011) 572 . Spectroscopies in Novel Superconductors 2010.
- [126] Z. Wang, A. A. Taskin, T. Frölich, M. Braden, and Y. Ando: Superconductivity in $\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ Derived from a Topological Insulator, *Chemistry of Materials* **28** (2016) 779.
- [127] J. Zhu, J. L. Zhang, P. P. Kong, S. J. Zhang, X. H. Yu, J. L. Zhu, Q. Q. Liu, X. Li, R. C. Yu, R. Ahuja, W. G. Yang, G. Y. Shen, H. K. Mao, H. M. Weng, X. Dai, Z. Fang, Y. S. Zhao, and C. Q. Jin: Superconductivity in Topological Insulator Sb_2Te_3 Induced by Pressure, *Scientific Reports* **3** (2013) 2016.
- [128] K. E. Arpino, D. C. Wallace, Y. F. Nie, T. Birol, P. D. C. King, S. Chatterjee, M. Uchida, S. M. Koohpayeh, J.-J. Wen, K. Page, C. J. Fennie, K. M. Shen, and T. M. McQueen: Evidence for Topologically Protected Surface States and a Superconducting Phase in $[\text{Tl}_4](\text{Tl}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}_3$ Using Photoemission, Specific Heat, and Magnetization Measurements, and Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 017002.
- [129] K. Matano, S. Maeda, H. Sawaoka, Y. Muro, T. Takabatake, B. Joshi, S. Ramakrishnan, K. Kawashima, J. Akimitsu, and G. qing Zheng: NMR and NQR Studies on Non-centrosymmetric Superconductors Re_7B_3 , LaBiPt , and BiPd , *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 084711.
- [130] N. Zhuravlev: Structure of superconductors. X thermal, microscopic, and x-ray investigation of the bismuth-palladium system, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **5** (1957) 1064.
- [131] N. N. Zhuravlev and G. S. Zhdanov: *Zh. Eksp. i Teoret. Fiz* **25** (1953) 485.
- [132] H. Kim, K. Wang, Y. Nakajima, R. Hu, S. Ziemak, P. Syers, L. Wang, H. Hodovanets, J. D. Denlinger, P. M. R. Brydon, D. F. Agterberg, M. A. Tanatar, R. Prozorov, and J. Paglione: Beyond Triplet: Unconventional Superconductivity in a Spin-3/2 Topological Semimetal, *ArXiv e-prints* (2016) 1603.03375.
- [133] N. P. Butch, P. Syers, K. Kirshenbaum, A. P. Hope, and J. Paglione: Superconductivity in the topological semimetal YPtBi , *Phys. Rev. B* **84** (2011) 220504.
- [134] F. F. Tafti, T. Fujii, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, A. Asamitsu, and L. Taillefer: Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi : A candidate for topological superconductivity, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 184504.
- [135] G. Goll, M. Marz, A. Hamann, T. Tomanic, K. Grube, T. Yoshino, and T. Takabatake: Thermodynamic and transport properties of the non-centrosymmetric

- superconductor LaBiPt, *Physica B: Condensed Matter* **403** (2008) 1065 .
- [136] G. Xu, W. Wang, X. Zhang, Y. Du, E. Liu, S. Wang, G. Wu, Z. Liu, and X. X. Zhang: Weak Antilocalization Effect and Noncentrosymmetric Superconductivity in a Topologically Nontrivial Semimetal LuPdBi, *Scientific Reports* **4** (2014) 5709.
- [137] A. M. Nikitin, Y. Pan, X. Mao, R. Jehee, G. K. Araizi, Y. K. Huang, C. Paulsen, S. C. Wu, B. H. Yan, and A. de Visser: Magnetic and superconducting phase diagram of the half-Heusler topological semimetal HoPdBi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **27** (2015) 275701.
- [138] J. Goraus, A. Ślebarski, and M. Fijalkowski: Experimental and theoretical study of CePdBi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25** (2013) 176002.
- [139] Y. Pan, A. M. Nikitin, T. V. Bay, Y. K. Huang, C. Paulsen, B. H. Yan, and A. de Visser: Superconductivity and magnetic order in the noncentrosymmetric half-Heusler compound ErPdBi, *EPL (Europhysics Letters)* **104** (2013) 27001.
- [140] Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang, K. Wang, R. Wang, S. R. Saha, D. Pratt, J. W. Lynn, and J. Paglione: Topological RPdBi half-Heusler semimetals: A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors, *Science Advances* **1** (2015).
- [141] S. Sasaki, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, L. Fu, and Y. Ando: Odd-Parity Pairing and Topological Superconductivity in a Strongly Spin-Orbit Coupled Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 217004.
- [142] G. S. Bushmarina, I. A. Drabkin, V. V. Kompaniets, and et al.: *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **24** (1986) 1094.
- [143] H. Wang, H. Wang, H. Liu, H. Lu, W. Yang, S. Jia, X.-J. Liu, X. C. Xie, J. Wei, and J. Wang: Observation of superconductivity induced by a point contact on 3D Dirac semimetal Cd₃As₂ crystals, *Nature Materials* **15** (2015) 38.
- [144] L. Aggarwal, A. Gaurav, G. S. Thakur, Z. Haque, A. K. Ganguli, and G. Sheet: Unconventional superconductivity at mesoscopic point contacts on the 3D Dirac semimetal Cd₃As₂, *Nature Materials* **15** (2015) 32.
- [145] L. He, Y. Jia, S. Zhang, X. Hong, C. Jin, and S. Li: Pressure-induced superconductivity in the three-dimensional topological Dirac semimetal Cd₃As₂, *Npj Quantum Materials* **1** (2016) 16014.
- [146] Y. Xing, H. Wang, C.-K. Li, X. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, J. Luo, Z. Wang, Y. Wang, L. Ling, M. Tian, S. Jia, J. Feng, X.-J. Liu, J. Wei, and J. Wang: Superconductivity in topologically nontrivial material Au₂Pb, *Npj Quantum Materials* **1** (2016) 16005.
- [147] L. M. Schoop, L. S. Xie, R. Chen, Q. D. Gibson, S. H. Lapidus, I. Kimchi,

- M. Hirschberger, N. Haldolaarachchige, M. N. Ali, C. A. Belvin, T. Liang, J. B. Neaton, N. P. Ong, A. Vishwanath, and R. J. Cava: Dirac metal to topological metal transition at a structural phase change in Au_2Pb and prediction of \mathbb{Z}_2 topology for the superconductor, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 214517.
- [148] H. Leng, C. Paulsen, Y. K. Huang, and A. de Visser: Type-I superconductivity in the Dirac semimetal PdTe_2 , *Phys. Rev. B* **96** (2017) 220506.
- [149] F. Jellinek: *Arkiv Kemi* **20** (1963) 447.
- [150] M. Oudah, A. Ikeda, J. N. Hausmann, S. Yonezawa, T. Fukumoto, S. Kobayashi, M. Sato, and Y. Maeno: Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$, *Nature Communications* **7** (2016) 13617.
- [151] H. Chen, L. Li, Q. Zhu, J. Yang, B. Chen, Q. Mao, J. Du, H. Wang, and M. Fang: Pressure induced superconductivity in the antiferromagnetic Dirac material BaMnBi_2 , *Scientific Reports* **7** (2017) 1634.
- [152] H. Wang, H. Wang, Y. Chen, J. Luo, Z. Yuan, J. Liu, Y. Wang, S. Jia, X.-J. Liu, J. Wei, and J. Wang: Discovery of tip induced unconventional superconductivity on Weyl semimetal, *Science Bulletin* **62** (2017) 425 .
- [153] X.-C. Pan, X. Chen, H. Liu, Y. Feng, Z. Wei, Y. Zhou, Z. Chi, L. Pi, F. Yen, F. Song, X. Wan, Z. Yang, B. Wang, G. Wang, and Y. Zhang: Pressure-driven dome-shaped superconductivity and electronic structural evolution in tungsten ditelluride, *Nature Communications* **6** (2015) 7805.
- [154] Y. Qi, P. G. Naumov, M. N. Ali, C. R. Rajamathi, W. Schnelle, O. Barkalov, M. Hanfland, S.-C. Wu, C. Shekhar, Y. Sun, V. Süß, M. Schmidt, U. Schwarz, E. Pippel, P. Werner, R. Hillebrand, T. Förster, E. Kampert, S. Parkin, R. J. Cava, C. Felser, B. Yan, and S. A. Medvedev: Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe_2 , *Nature Communications* **7** (2016) 11038.
- [155] D. Kang, Y. Zhou, W. Yi, C. Yang, J. Guo, Y. Shi, S. Zhang, Z. Wang, C. Zhang, S. Jiang, A. Li, K. Yang, Q. Wu, G. Zhang, L. Sun, and Z. Zhao: Superconductivity emerging from a suppressed large magnetoresistant state in tungsten ditelluride, *Nature Communications* **6** (2015) 7804.
- [156] M. N. Ali, Q. D. Gibson, T. Klimczuk, and R. J. Cava: Noncentrosymmetric superconductor with a bulk three-dimensional Dirac cone gapped by strong spin-orbit coupling, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 020505.
- [157] M. Sakano, K. Okawa, M. Kanou, H. Sanjo, T. Okuda, T. Sasagawa, and K. Ishizaka: Topologically protected surface states in a centrosymmetric superconductor $\beta\text{-PdBi}_2$, *Nature Communications* **6** (2015) 8595.
- [158] H. Choi, M. Neupane, T. Sasagawa, E. E. M. Chia, and J.-X. Zhu: Low-energy

- surface states in the normal state of α -PdBi₂ superconductor, *Phys. Rev. Materials* **1** (2017) 034201.
- [159] M. Sato and S. Fujimoto: Topological phases of noncentrosymmetric superconductors: Edge states, Majorana fermions, and non-Abelian statistics, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 094504.
- [160] K. Iwaya, Y. Kohsaka, K. Okawa, T. Machida, M. S. Bahramy, T. Hanaguri, and T. Sasagawa: Full-gap superconductivity in spin-polarised surface states of topological semimetal β -PdBi₂, *Nature Communications* **8** (2017) 976.
- [161] L. Che, T. Le, C. Q. Xu, X. Z. Xing, Z. Shi, X. Xu, and X. Lu: Absence of Andreev bound states in β -PdBi₂ probed by point-contact Andreev reflection spectroscopy, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 024519.
- [162] P. K. Biswas, D. G. Mazzone, R. Sibille, E. Pomjakushina, K. Conder, H. Luetkens, C. Baines, J. L. Gavilano, M. Kenzelmann, A. Amato, and E. Morenzoni: Fully gapped superconductivity in the topological superconductor β -PdBi₂, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 220504.
- [163] S. Mitra, K. Okawa, S. Kunniniyil Sudheesh, T. Sasagawa, J.-X. Zhu, and E. E. M. Chia: Probing the superconducting gap symmetry of α -PdBi₂: A penetration depth study, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 134519.
- [164] T. V. Bay, T. Naka, Y. K. Huang, and A. de Visser: Superconductivity in noncentrosymmetric YPtBi under pressure, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 064515.
- [165] T. Hashimoto, S. Kobayashi, Y. Tanaka, and M. Sato: Superconductivity in doped Dirac semimetals, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 014510.
- [166] S. Kobayashi and M. Sato: Topological Superconductivity in Dirac Semimetals, *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 187001.
- [167] G. Bian, T.-R. Chang, R. Sankar, S.-Y. Xu, H. Zheng, T. Neupert, C.-K. Chiu, S.-M. Huang, G. Chang, I. Belopolski, D. S. Sanchez, M. Neupane, N. Alidoust, C. Liu, B. Wang, C.-C. Lee, H.-T. Jeng, C. Zhang, Z. Yuan, S. Jia, A. Bansil, F. Chou, H. Lin, and M. Z. Hasan: Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal PbTaSe₂, *Nature Communications* **7** (2016) 10556.
- [168] G. M. Pang, M. Smidman, L. X. Zhao, Y. F. Wang, Z. F. Weng, L. Q. Che, Y. Chen, X. Lu, G. F. Chen, and H. Q. Yuan: Nodeless superconductivity in noncentrosymmetric PbTaSe₂ single crystals, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 060506.
- [169] M. X. Wang, Y. Xu, L. P. He, J. Zhang, X. C. Hong, P. L. Cai, Z. B. Wang, J. K. Dong, and S. Y. Li: Nodeless superconducting gaps in noncentrosymmetric superconductor PbTaSe₂ with topological bulk nodal lines, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 020503.

- [170] L. Fu and E. Berg: Odd-Parity Topological Superconductors: Theory and Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 097001.
- [171] T. H. Hsieh and L. Fu: Majorana Fermions and Exotic Surface Andreev Bound States in Topological Superconductors: Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 107005.
- [172] A. Yamakage, K. Yada, M. Sato, and Y. Tanaka: Theory of tunneling conductance and surface-state transition in superconducting topological insulators, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 180509.
- [173] N. Levy, T. Zhang, J. Ha, F. Sharifi, A. A. Talin, Y. Kuk, and J. A. Stroscio: Experimental Evidence for *s*-Wave Pairing Symmetry in Superconducting $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Single Crystals Using a Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 117001.
- [174] L. A. Wray, S.-Y. Xu, Y. Xia, Y. S. Hor, D. Qian, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator, *Nature Physics* **6** (2010) 855.
- [175] C.-X. Liu, X.-L. Qi, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang: Model Hamiltonian for topological insulators, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 045122.
- [176] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, and Y. Ando: Bulk Superconducting Phase with a Full Energy Gap in the Doped Topological Insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 127004.
- [177] B. Mühlischlegel: Die thermodynamischen Funktionen des Supraleiters, *Zeitschrift für Physik* **155** (1959) 313.
- [178] H. Padamsee, J. E. Neighbor, and C. A. Shiffman: Quasiparticle phenomenology for thermodynamics of strong-coupling superconductors, *Journal of Low Temperature Physics* **12** (1973) 387.
- [179] L. C. Hebel: Theory of Nuclear Spin Relaxation in Superconductors, *Phys. Rev.* **116** (1959) 79.
- [180] M. Sgrist and K. Ueda: Phenomenological theory of unconventional superconductivity, *Rev. Mod. Phys.* **63** (1991) 239.
- [181] T. Mizushima, A. Yamakage, M. Sato, and Y. Tanaka: Dirac-fermion-induced parity mixing in superconducting topological insulators, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 184516.
- [182] E. Lahoud, E. Maniv, M. S. Petrushevsky, M. Naamneh, A. Ribak, S. Wiedmann, L. Petaccia, Z. Salman, K. B. Chashka, Y. Dagan, and A. Kanigel: Evolution of the Fermi surface of a doped topological insulator with carrier concentration, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 195107.

-
- [183] L. Hao and C. S. Ting: Nematic superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$: Surface Andreev bound states, *Phys. Rev. B* **96** (2017) 144512.
- [184] M. Novak, S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, and Y. Ando: Unusual nature of fully gapped superconductivity in In-doped SnTe, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 140502.
- [185] C. S. Lent, M. A. Bowen, J. D. Dow, R. S. Allgaier, O. F. Sankey, and E. S. Ho: Relativistic empirical tight-binding theory of the energy bands of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, PbS, and their alloys, *Superlattices and Microstructures* **2** (1986) 491 .
- [186] M. Saghir, J. A. T. Barker, G. Balakrishnan, A. D. Hillier, and M. R. Lees: Superconducting properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ ($x = 0.38 - 0.45$) studied using muon-spin spectroscopy, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 064508.
- [187] L. P. He, Z. Zhang, J. Pan, X. C. Hong, S. Y. Zhou, and S. Y. Li: Full superconducting gap in the doped topological crystalline insulator $\text{Sn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Te}$, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 014523.
- [188] M. Sato: Topological odd-parity superconductors, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 220504.
- [189] T. Fukui, Y. Hatsugai, and H. Suzuki: Chern Numbers in Discretized Brillouin Zone: Efficient Method of Computing (Spin) Hall Conductances, *Journal of the Physical Society of Japan* **74** (2005) 1674.
- [190] A. Umerski: Closed-form solutions to surface Green's functions, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5266.
- [191] T. Sato, Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, S. Sasaki, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando: Fermiology of the Strongly Spin-Orbit Coupled Superconductor $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$: Implications for Topological Superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 206804.
- [192] L. Hao and T. K. Lee: Surface spectral function in the superconducting state of a topological insulator, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 134516.
- [193] H. Ozawa, A. Yamakage, M. Sato, and Y. Tanaka: Topological phase transition in a topological crystalline insulator induced by finite-size effects, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 045309.
- [194] P. Goswami and B. Roy: Axionic superconductivity in three-dimensional doped narrow-gap semiconductors, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 041301.
- [195] C. Fang, M. J. Gilbert, and B. A. Bernevig: New Class of Topological Superconductors Protected by Magnetic Group Symmetries, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 106401.

出版論文

本論文に関する出版論文

1. Tatsuki Hashimoto, Keiji Yada, Ai Yamakage, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka,
Bulk Electronic State of Superconducting Topological Insulator,
Journal of the Physical Society of Japan **82**, 044704 (2013)
2. Tatsuki Hashimoto, Keiji Yada, Ai Yamakage, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka,
Effect of Fermi surface evolution on superconducting gap in superconducting
topological insulator,
Superconducting Science and Technology **27**, 104002 (2014).
3. Tatsuki Hashimoto, Keiji Yada, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka,
Surface electronic state of superconducting topological crystalline insulator,
Physical Review B **92**, 174527 (2015)

本論文に関係ない出版論文

1. Tatsuki Hashimoto, Shingo Kobayashi, Masatoshi Sato, and Yukio Tanaka,
Superconductivity in doped Dirac semimetals,
Physical Review B **94**, 014510 (2016)
2. Tatsuki Hashimoto, Alexander A. Golubov, Yukio Tanaka, and Jacob Linder,
Tunability of Andreev levels via spin-orbit coupling in Zeeman-split Josephson
junctions,
Physical Review B **96**, 134508 (2017)
3. Tatsuki Hashimoto, Pablo Burset, Yukio Tanaka, and Alexander A. Golubov
Superconductivity on topological insulator surface and its transport properties in
the presence of hexagonal warping effect, in preparation

謝辞

多くの方の支えにより本論文を書き終えることができました。まず、田仲由喜夫教授には、学部3年次の量子力学の授業から8年間にわたり物理学の基礎から研究の進め方など多くのことを学びました。特に、研究に対する熱意には、ときには圧倒されることもありましたが、自らの研究姿勢を正すきっかけになっていたと同時に研究を推進する大きな原動力となっていました。また、海外留学等、いただいた機会を通して経験したことは、今後の人生を豊かにするものであると確信しています。京都大学の佐藤昌利教授には、同じ研究室にいたのは3年間ではありましたが、議論を通じて多くのことを学びました。特に、凝縮系物理学におけるトポロジーの概念について多くのことを教えていただきました。また、豊富な知識と深い洞察力には憧憬の念を抱くと同時に常に影響を受け続けてきました。川口由紀准教授とは残念ながら共同研究する機会はありませんでしたが、研究室セミナー、博士論文の執筆、研究職の公募の申請など様々な面でお力添えいただきました。

矢田圭司助教、山影相助教、小林伸吾助教には共同研究を通して多くのことを学びました。特に、矢田圭司助教、山影相助教には学部生時代から拙い質問にも丁寧に答えていただき、研究するうえで必要な多くのことを教えていただきました。田口勝久博士、田村俊博士、鈴木修博士、戒弘実氏には議論を通じ多くのことを学びました。また、研究に対する真摯な姿勢にはとても影響を受けました。トゥエンテ大学の Alexander A. Golubov 教授、ノルウェー工科大学の Jacob Linder 教授、アルト大学の Pablo Buset 博士、マンチェスター大学の Bo Lu 博士にも共同研究、議論を通じて多くのことを教えていただきました。研究室秘書の木村薫さんは、研究生活を有意義におくる上で必要不可欠な存在でした。

この研究は日本学術振興会特別研究員制度 (DC1) の支援を受けて行いました。また、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」、「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」を通して多くの方と出会い、活発な議論をしました。

最後に、本論文を書き終えるには家族の精神的、経済的支えはなくてはならないものでした。

本研究を通して出会ったすべての人に感謝します。