

従来のスピナー重項・三重項の枠組みを超えた  
超伝導クーパー対状態の発見、その制御も可能に

1. 発表者：

石原 滉大（東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 博士課程 2年）  
水上 雄太（東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 助教）  
橋本顕一郎（東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 准教授）  
芝内 孝禎（東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 教授）  
山下 穰（東京大学物性研究所 凝縮系物性研究部門 准教授）  
増木 亮太（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 修士課程 2年）  
野本 拓也（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 助教）  
平山 元昭（東京大学大学院工学系研究科研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター 特任准教授/  
理化学研究所 創発物性科学研究センター トポロジカル材料設計研究ユニット ユニットリーダー）  
有田亮太郎（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 教授/  
理化学研究所 創発物性科学研究センター 計算物質科学研究チーム チームリーダー）

2. 発表のポイント：

- ◆ 超伝導では電子がペア（クーパー対）を組み、その対状態はスピナー重項と三重項に通常分類されますが、今回ハーフホイスラー超伝導体（LuPdBi、注 1）において、七重項ペアを含む新奇な超伝導クーパー対状態が実現していることを発見しました。
- ◆ この新奇な超伝導状態におけるクーパー対の性質は、高エネルギー電子線の照射によって制御可能であることを明らかにしました。
- ◆ 超伝導体における電子のクーパー対形成の基礎的理解を大きく進展させる結果であると期待されます。

3. 発表概要：

東京大学大学院新領域創成科学研究科の石原滉大大学院生、水上雄太助教、橋本顕一郎准教授、芝内孝禎教授、同物性研究所の山下穰准教授、同工学系研究科の増木亮太大学院生、野本拓也助教、平山元昭特任准教授（理化学研究所 創発物性科学研究センタートポロジカル材料設計研究ユニット ユニットリーダー）、有田亮太郎教授（理化学研究所 創発物性科学研究センター計算物質科学研究チーム チームリーダー）らの研究グループは、フランスのエコールポリテクニク、ポーランド科学アカデミーと共同で、ハーフホイスラー超伝導体である LuPdBi の超伝導状態を明らかにしました。

物質が超伝導状態になると 2 つの電子がペア（クーパー対）状態を形成し、その対状態のスピン構造によって超伝導状態が分類されます。しかし近年、従来のスピナー重項、三重項の枠組みを超えた新奇な対状態の可能性が理論的に指摘され、その実験的な検証が期待されていました。

そこで本研究では、新奇なクーパー対が実現する可能性がある候補物質の LuPdBi の超伝導状態を調べたところ、一重項と新しい七重項のペアの混成によって新奇な超伝導状態が実現していることを明らかにしました。さらに、電子線照射（注 2）によってその混成の度合いを制御できることも明らかにしました。この結果は、従来の対状態の分類を超えた超伝導状態が実際の物質中で実現しており、さらにクーパー対の性質を制御できることを示しています。そのため、本研究は超伝導状態の基礎的な理解を大きく進展させるものであると期待されます。

本研究成果は 2021 年 12 月 9 日付けで、米国科学誌 *Physical Review X* にオンライン掲載されました。

本研究は科学研究費新学術領域研究（研究領域提案型）「量子液晶の物性科学」（領域代表：芝内孝禎教授）[JP19H05824、JP19H05825]、学術変革領域研究（A）「高密度共役の科学」（領域代表者：関修平教授）[JP20H05869]等の助成を受けて行われました。

#### 4. 発表内容：

##### 研究の背景と経緯

物質中の電子は量子力学的なスピン角運動量を有しており、通常スピンの上向き状態と下向き状態という 2 つの自由度を持っています。超伝導状態になると、これらの電子がペアを組み、クーパー対と呼ばれる対状態を形成することが知られており、対を成す電子のスピン構造によって超伝導状態がスピン一重項（シングレット）状態とスピン三重項（トリプレット）状態に分類されます。しかし、対状態を形成する電子が 2 つ以上の角運動量の自由度を持つ場合には、従来の分類を超えた新奇な超伝導状態が実現可能であることが近年理論的に指摘されました。例えば、電子が 4 つの角運動量の自由度を持つ場合には、五重項（クインテット）状態や七重項（セプテット）状態といった新奇な超伝導状態が実現可能となります（図 1）。

実際にこれらの新奇超伝導状態を実現する候補物質として、ハーフホイスラー超伝導体が挙げられます。この系では、電気伝導特性に寄与する電子が強いスピン軌道相互作用（注 3）により 4 つの角運動量自由度を持っており、それらが対状態を形成していると考えられています。さらに、ハーフホイスラー化合物は空間反転対称性が破れた結晶構造を持っているため（図 2 左）、異なるパリティ（注 4）の対状態が混成した状態が可能となり、この点も新奇な超伝導状態を実現する上で有利に働くと考えられています。しかし、ハーフホイスラー超伝導体は超伝導転移温度が低く、その超伝導状態の研究はあまり行われてきませんでした。

##### 研究成果の内容と意義

超伝導状態では、弱い磁場を印加するとその磁場を排斥することが知られており、この効果は「完全反磁性（マイスナー効果）」（注 5）と呼ばれています。しかし、試料表面近傍では磁場がわずかに侵入しており、その侵入できる長さスケールは「磁場侵入長」と呼ばれています。この磁場侵入長は対状態を形成している超伝導電子密度を反映しているため、極低温領域における磁場侵入長の温度依存性から熱揺らぎに対する対状態の安定性を測定すること

により、超伝導対状態の結合の強さを調べることができます。

電子対状態の結合の強さを反映する物理量として、超伝導ギャップ（注 6）が挙げられます。多くの従来型と呼ばれる超伝導体では超伝導ギャップが等方的であるのに対し、非従来型超伝導体（注 7）では超伝導ギャップが非常に異方的になり、ある方向では超伝導ギャップがゼロとなる「ノード」を持つものも知られています。ノードが存在する場合には極低温下でも超伝導対状態が多く壊されることになるため、ノードの有無は磁場侵入長の温度依存性から議論することができます。このようなノードの有無や超伝導ギャップの異方性は対状態のスピン構造と密接に関係しているため、磁場侵入長の温度依存性から超伝導対状態について議論することができます。

本研究では、ハーフホイスラー超伝導体の中で最も超伝導転移温度の高い LuPdBi に注目し、磁場侵入長測定から超伝導状態の解明を試みました。さらに、電子線照射によって LuPdBi に伝導キャリア密度と不純物濃度を同時に制御できることを明らかにし、電子線照射と磁場侵入長測定を組み合わせることでより詳細な超伝導状態の解明を試みました。その結果、電子線照射によってノード構造が非単調に変化することを発見しました（図 2 右）。この結果は、パリティ混成した超伝導状態が実現していることを強く示唆しており、その混成の度合いを電子線照射によって制御できることを示しています。さらに、その非単調な振る舞いは一重項と七重項が混成しているモデルで系統的に説明できることがわかりました。

本研究結果は、従来の超伝導対状態の枠組みを超えた七重項状態が実際の物質中で実現しており、さらにその混成度合いを電子線照射により制御可能であることを示しています。この研究は、超伝導状態の基礎的な理解を大きく進展させるものであると期待されます。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：米国科学誌 *Physical Review X* (2021 年 12 月 9 日付け)

論文タイトル：Tuning the Parity Mixing of Singlet-Septet Pairing in a Half-Heusler Superconductor

著者：K. Ishihara, T. Takenaka, Y. Miao, Y. Mizukami, K. Hashimoto, M. Yamashita, M. Konczykowski, R. Masuki, M. Hirayama, T. Nomoto, R. Arita, O. Pavlosiuk, P. Wisniewski, D. Kaczorowski, and T. Shibauchi

DOI 番号：10.1103/PhysRevX.11.041048

アブストラクト URL：<https://journals.aps.org/prx/abstract/10.1103/PhysRevX.11.041048>

## 6. 問い合わせ先：

<研究に関すること>

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻  
教授 芝内 孝禎 (しばうち たかさだ)

<報道に関すること>

東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室

東京大学物性研究所 広報室

東京大学大学院工学系研究科 広報室

理化学研究所 広報室

## 7. 用語解説：

(注1) ハーフホイスラー超伝導体

$RPdBi$  や  $RPtBi$  ( $R$ は希土類元素) で表される化合物であり、低温で超伝導状態になることが知られている。 $R$  の元素を変えることにより、スピン軌道相互作用の大きさやそれに伴うバンド反転を制御することが可能である。そのため、スピン軌道相互作用やバンド構造と超伝導状態の関係を調べることでできる物質群である。

(注2) 電子線照射

2.5 MeV の高エネルギーの電子線を物質に照射することにより物質中の格子イオンを散乱し、格子間のイオンと空孔を生成することができる。これらの欠陥は試料中に均一に導入され、さらにこれらは理想的な点欠陥として振る舞うことが知られているため、超伝導状態への不純物の影響を調べるためにしばしば使われる。照射される物質が半導体等の低キャリア系の場合には、電子線照射によってキャリア密度を系統的に変化させることも可能である。

(注3) スピン軌道相互作用

電子が持つスピン角運動量と軌道角運動量との間の相対論的な相互作用であり、原子番号が大きい元素ではこの効果が非常に大きくなる。スピン軌道相互作用が十分大きい場合には、スピン角運動量の代わりに全角運動量が良い量子数となるため、2 つ以上の角運動量自由度を持つ状態が可能となる。空間反転対称性が破れた系では空間反転に対して反対称なスピン軌道相互作用が働き、この反対称スピン軌道相互作用がパリティ混成した超伝導状態を実現する上で重要な役割を持つ。

(注4) パリティ

超伝導状態におけるパリティは、超伝導ギャップ関数や超伝導波動関数が空間反転操作によって符号が反転するかどうかで定義することができ、反転しない場合は偶パリティ、反転する場合は奇パリティとなる。超伝導体の結晶構造が空間反転対称性を持っている場合には、超伝導ギャップや超伝導波動関数のパリティは必ず偶パリティか奇パリティのいずれかとなるが、空間反転対称性が破れている場合にはパリティが混成した状態も可能となる。

#### (注 5) 完全反磁性 (マイスナー効果)

超伝導体に磁場を印加すると、その磁場を打ち消すように超伝導体のエッジ部分に超伝導遮蔽電流が流れ、超伝導体内部の正味の磁束密度がゼロになる。この現象を完全反磁性 (マイスナー効果) と呼び、超伝導体の最も基本的な性質の一つである。完全反磁性状態では、超伝導体内部では完全に磁場が排除されているものの、超伝導体表面から数十～数千ナノメートルのごく限られた領域では、磁場がわずかに侵入しており、この長さスケールを磁場侵入長と呼ぶ。

#### (注 6) 超伝導ギャップ

超伝導状態は、フェルミ面上の電子が対形成し、それらが最低エネルギー状態で凝縮することによって実現される。この超伝導基底状態にエネルギーが加わると、対状態が壊されて超伝導準粒子が励起状態として生じる。その超伝導準粒子のエネルギースペクトルには、元の電子対の結合の強さに相当するエネルギーギャップが生じているため、このギャップを超伝導ギャップと呼ぶ。超伝導ギャップの対称性は対形成相互作用の対称性を反映するため、超伝導状態の研究には超伝導ギャップ構造の解明が非常に重要である。

#### (注 7) 非従来型超伝導

一般的な超伝導体は、バーディーン、クーパー、シュリーファーの 3 人によって 1957 年に発表された BCS 理論によって説明される。BCS 理論では、電子と格子振動の間の相互作用によって 2 つの電子の間に引力が働き、超伝導電子ペア (クーパー対) を形成することによって超伝導状態が実現する。この BCS 理論で説明される超伝導体は従来型超伝導体と呼ばれる。一方、1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体や 2008 年に発見された鉄系高温超伝導体などの強相関電子系と呼ばれる物質群では、反強磁性秩序近傍で超伝導が発現することが多く、磁気的な揺らぎを介して超伝導電子ペアが形成されることから、非従来型超伝導体と呼ばれる。

8. 添付資料：

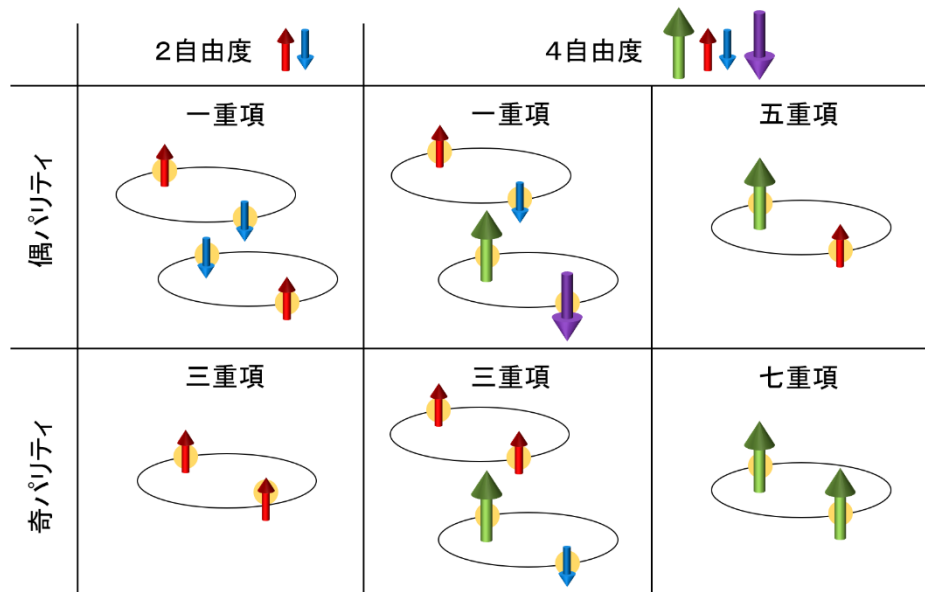


図 1: 角運動量の自由度と可能な対状態の例。2 自由度の場合には偶パリティの一重項（シングレット）と奇パリティの三重項（トリプレット）しか可能でないのに対し、4 自由度の場合には偶パリティの五重項（クインテット）と奇パリティの七重項（セプテット）も可能となる。

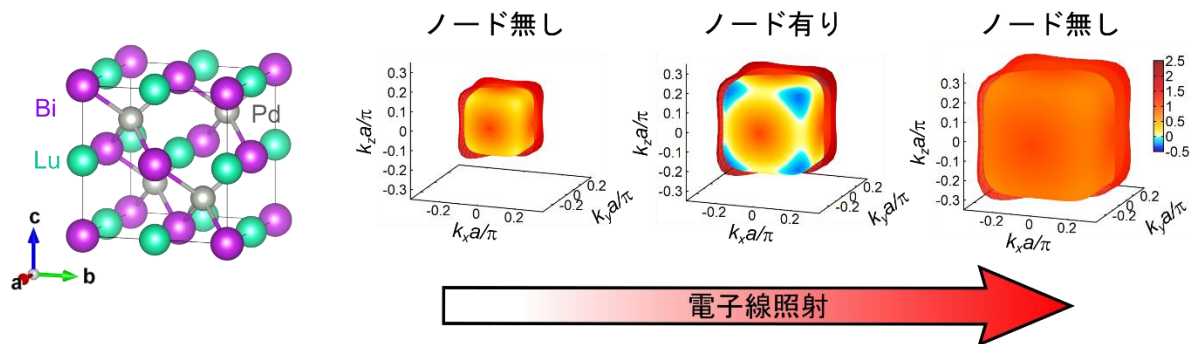


図 2: (左) ハーフホイスラー超伝導体 LuPdBi の結晶構造。(右) フェルミ面上における超伝導ギャップの異方性とその電子線照射による変化。白い線は超伝導ギャップがゼロとなるノードを表している。電子線照射前はノードが存在しないが、照射するとまずノードが出現し、さらに照射していくとノードが消失する。このような非単調な振る舞いは、一重項と七重項対状態が混成したモデルで説明することができる。