

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

強相関電子系における多軌道超伝導の理論

Theory of multi-orbital superconductivity in strongly  
correlated electron systems

申請者

増田	啓介
Keisuke	Masuda

物理学及応用物理学専攻 低温量子物性研究

2013年 10月

超伝導は、オンネスによるその発見以来 100 余年にわたる長い歴史の中で、常に物理学研究の中心のひとつのであり続けてきた。ゼロ抵抗、永久電流、完全反磁性など、多くの驚くべき現象を理解するためには、発見当時存在していなかった量子力学、金属電子論、量子統計力学など新しい学問の成熟を待たねばならなかったが、ようやく 1957 年になって Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) が微視的理論の構築に成功し、超伝導の本質的特徴を明らかにした。この理論によると、時間反転の関係にあるフェルミ面上の 2 電子がクーパー対と呼ばれる対を組み、これらの対が Pauli 原理の強い制約を受けながらボース・アインシュタイン凝縮をする現象として超伝導を理解することができる。BCS 理論は、ほぼ半世紀にわたる膨大な実験結果を統一的に説明するという大成功を収めただけでなく、それまで実験の理解に大きな成功を収めていた Ginzburg-Landau の現象論をそこから導出できることも分かり、BCS 理論の成功は揺るぎないものとなった。

超伝導理論からは、ジョセフソン効果、自発的対称性の破れとその回復モード (Nambu-Goldstone mode)、ヒッグス機構など、現代物理学の基礎をなす多くの概念が生み出された。低温・低エネルギー物理学に由来するアイデアが素粒子・高エネルギー物理学の標準模型構築に大きく貢献するなど、当初は想像することすらできなかつた大きな成果にもつながった。

超伝導を応用するにあたって、その転移温度が低いことが最大の難点であったが、1986 年の酸化物高温超伝導の発見により、この難点が一気に解決できるのではないかとの期待が高まった。しかし、四半世紀を過ぎた現在に至るまで高温超伝導機構は明らかになっておらず、転移点も 150K 付近で頭打ちという閉塞状態が続いている。酸素イオンが動きやすく、超伝導ギャップの空間的不均一性が避けられないことも機構解明を阻んでいる。

この閉塞状態を打ち破る可能性を秘めた新しい超伝導物質  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  が 2008 年 2 月東工大の細野グループにより発見された。超伝導にとって天敵ともいえる代表的磁性元素の鉄が伝導帯を構成しているにも拘わらず超伝導を示し、しかもその転移温度が従来型のそれを大きく超えているという事実は物性物理研究者達にとって大きな驚きであった。鉄ニクタイトと総称される新超伝導物質群は、転移温度こそ銅酸化物系に及ばないものの、結晶の質は高く、銅酸化物系と同様の多様性をもち、フェルミ流体的描像が適用可能など理論的にも扱いやすいため、既に大きな研究分野に成長している。

この系は強いクーロン斥力を持つ系であるにも拘わらず超伝導ギャップはフェルミ面上にノードをもたない s 波型になる事が実験的に知られている。単一の伝導バンドしかもたない物質の場合、斥力系のギャップ方程式はトリビアルな常伝導解しか持ちえないが、電子バンドと正孔バンドをもつ鉄ヒ素系ではこれらのバンドに異符号の超伝導ギャップが生ずることでギャップ方程式が満たされる可能性がある。s+-波と呼ばれる非従来型の s 波超伝導と s++波と呼ばれる従来型の超伝導を実験的に見分ける方法を理論的に提案するもので、これが本学位論文の第 3 章の核となっている。

多軌道性に着目すると、重い電子系の超伝導にも違った視点が現れてくる。重い電子系とは、ランタノイドやアクチノイドなど強く局在した 4f 電子を含

む化合物中の伝導電子が 4f 電子と強く相互作用する結果、有効質量が電子質量の数百倍～1000 倍と極端に重くなった系のことで、このため実効的な縮退温度は通常の 1/1000 程度にまで低くなる。f 電子を含む元素が希薄な不純物として存在する場合には近藤効果が起こるが、これらが周期的に局在する結晶では、コヒーレントな近藤効果が起こると考えられ、1/1000 にもなった縮退温度は、コヒーレントな近藤状態の共鳴幅とも解釈される。このような極端に電子相関の効いた系で Steglich が発見(1979 年)した重い電子系の超伝導は高温超伝導発見以前の最大のテーマで、その研究は現在も続いている。この種の物質では強い電子相関を避けるために同一サイトにクーパー対の 2 電子が共存することを避けるタイプの超伝導状態(p 波や d 波など)が観測されていることが殆どである。しかし 1990 年代半ばになって、CeRu<sub>2</sub> や CeCo<sub>2</sub> などの重い電子系で s 波超伝導が出現することが分かった。

本論文の申請者は、ここでも多軌道性の観点に立つと強相関系であるにもかかわらず s 波超伝導の出現が理解できるという見通しの下に研究を進め、それを実証した。これが本論文の 4 章に詳述されている。

本論文は 4 章から成っている。以下、各章の概要を述べる。

第 1 章では、研究の動機が述べられている。鉄ニクタイド系と重い電子系という、異なった電子構造をもつ物質群を、多軌道性と電子相関の相乗効果という観点から統一的に扱うという新しい視点の有効性が予告される。

第 2 章では BCS 理論が概説されている。超伝導秩序パラメーターの対称性は超伝導機構の解明に重要な鍵となるが、この対称性と線形応答の温度依存性を関係づける際に重要な働きをするコヒーレンス因子の一般論がレビューされている。外場が時間反転に対し偶か奇かで、線形応答係数の転移温度以下の温度依存性にピークが存在するか否かが明確に分かれるという BCS 理論の結論が強調されている。これは次章で決定的な役割を果たすことになる。

第 3 章は鉄系超伝導の詳述に充てられている。鉄原子の 3d 軌道に由来する 5 つのバンドがフェルミ面を横切るバンド構造により、大きさと形がほぼ同じホール面と電子面が形成され、これらがネスティングを起こしているのが、この物質の特徴としてモデル化されている。黒木らによる先行研究により、強いクーロン斥力を持つ系であるにもかかわらず、このモデルのギャップ方程式は s 波解をもつことが知られている。ホール面と電子面に生ずるエネルギーギャップ(ゴルコフ振幅)の符号が逆ならば、斥力系に非自明な超伝導解が存在するというところで、s+-波解と呼ばれている。斥力系の超伝導としては極めて自然な解に見える上に、中性子散乱や走査型トンネル分光の実験はこの対称性を支持していると見られる。しかし不純物効果はこの対称性に不利な結果になっている。s+-波状態は格子欠陥に対し極めて敏感で、数%の非磁性不純物によって簡単に壊れてしまうという理論的予測がある。これに対し実験は、このレベルの不純物に対して殆ど影響を受けないことを示している。このため s+-波状態に対する異論もある。超伝導機構はクーロン斥力に打ち勝つフォノン媒介引力を想定した s++波状態がこの系の基底状態であるとする理論である。いずれが正しいのか、上の 3 つの実験を見ても判然としない。本論文の申請者は密度構造因子とスピン構造因子を決定する

コヒーレンス効果を詳細に検討し、 $s+-$ 波状態と  $s++$ 波状態に対する応答の可能なパターンを完全に分類したうえで、両者のどちらが本当に実現しているのかを決定する実験方法を提案した。その論理が不純物効果も含めて詳述されている。

第4章は重い電子系における非従来型の  $s$  波超伝導の理論に充てられている。この章は4つの節に分かれており、4.1節で重い電子系の電子構造が述べられ、広がった伝導電子の状態と局在した  $4f$  電子の軌道混成効果を通じて重い電子が生ずる機構が説明されている。4.2節では、幾つかの代表的な重い電子系で発現する超伝導状態の物性が紹介されている。 $p$  波、 $d$  波の超伝導体が普通であるが、 $CeRu_2$  と  $CeCo_2$  は核磁気緩和率が **Hebel-Slichter** ピークを示し、 $s$  波超伝導を示すことが特に注目される。この対称性は重い電子系のようにクーロン斥力が支配的な系ではエネルギー的に不利なため通常は現れないと考えられるからである。4.3節は一見常識に反する対称性が表れる機構をこの系の多軌道性、即ち伝導帯と  $4f$  軌道との混成( $c-f$  混成)に求め、その平均場理論を展開している。この立場からは  $c-f$  混成の2次摂動によって生ずるエネルギーの利得が重い電子系に実効的な引力をもたらし、 $s$  波超伝導が発現する。著者が  $c-f$  ペアリングと呼ぶ超伝導は1987年に半澤と芳田によって提案された機構を拡張したもので、得られた相図には単純な  $s$  波超伝導の他に、重心運動量が有限な値をもつ **Fulde-Ferrel(FF)**相や **Breached Pair(BP)**相という新奇な超伝導相も含まれている。この平均場は  $ff$  対、 $cf$  対、 $cc$  対を含み、中でも  $ff$  対が支配的であることが4.4節の変分クラスター計算から明らかになった。申請者が提案する超伝導機構は、磁気的なエキシトン機構と見なすこともできよう。

以上述べてきたように、申請者は、鉄ニクタイド系と重い電子系という、見かけ上全く異なる2つの電子系における斥力下の  $s$  波超伝導という意外な現象が、強相関と多軌道性の相乗効果の観点から統一的に理解できることを示し、特に後者の系に対してかなり広いパラメータ空間に  $s$  波超伝導と **FF** 超伝導相が存在することを示した。**FF** 相は提案以来40年の歴史を持つが未だ実験で検証されていない超伝導相で実空間と運動量空間の秩序が共存するという興味深い相である。本研究はこれらの非従来型  $s$  波超伝導研究の基礎理論を与えており、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

2013年9月

審査員

主査	早稲田大学教授	工学博士	(東京大学)	栗原 進
	早稲田大学教授	博士(理学)	(京都大学)	山崎義弘
	早稲田大学教授	博士(理学)	(東京大学)	勝藤拓郎
	早稲田大学教授	博士(理学)	(早稲田大学)	湯浅一哉