

称号及び氏名 博士（工学） 梅田 政樹

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論 文 名 「不純物を含んだナノ構造超伝導体の転移温度理論」

論文審査委員 主査 魚住 孝幸

副査 大同 寛明

副査 堀田 武彦

副査 加藤 勝

論文要旨

超伝導とは、物質の電気抵抗がゼロになる完全導電性と、物質内から磁場を押し出す完全反磁性を示す現象のことである。転移温度(T_c)以下で超伝導を示す物質を超伝導体と呼ぶ。超伝導状態は、温度や磁場などによって変化する。そして、過剰に温度や磁場がかかった状態では、超伝導状態が壊れ、常伝導状態となり、電気抵抗が発生する。超伝導体の T_c は物質によって異なる。初めて超伝導が発見された水銀では T_c は 4.2K であり、応用上注目されている銅酸化物高温超伝導として知られている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では T_c は 93K であり、最近の研究で発見された超高压下の $\text{LaH}_{10\pm x}$ (圧力 \sim 2000 kbar)では T_c が 260K となることが報告されている。より T_c の高い超伝導体は、超伝導を発現させるための冷却の必要が減るため、応用上有用である。

バルクの超伝導体の T_c は物質ごとに決まっているが、ナノサイズの超伝導体の T_c は、その超伝導体のサイズや形状によって変化する事が報告されている。例えば、アルミの薄膜の厚さを変化させると T_c が振動することや、高压ねじり加工(HPT)でバルク中にナノ構造を持たせることでバルク全体の T_c が上昇することが観測されている。

応用上、超伝導体に不純物を入れることがある。理論的には、バルクの系では非磁性の不純物が及ぼす T_c への影響は無いとする、Anderson の定理が知られている。しかし、西寄らの実験的研究によると、HPT を加えた超伝導体に含まれている不純物酸素によって T_c が減少するという議論がある。

以上の背景から本研究では、ナノ構造超伝導体の T_c に及ぼすサイズ・形状・不純物の影響について、Gor'kov 方程式と Bogoliubov-de Gennes(BdG)方程式を用いて、理論的に調べた。BdG 方程式と Gor'kov 方程式は、両方とも、超伝導現象を説明する BCS 理論に基づき、近似のレベルも等しい。そのため、純粋な超伝導体についての計算では同一の結果が得られる。しかし、この二つの方程式は不純物効果の扱い方が異なっている。Gor'kov 方程式は Green 関数に電子の不純物による散乱の効果が入り、バルクの場合の様な平均化した不純物の散乱を扱う。一方、BdG 方程式では準粒子のハミルトニアンの中に実空間でのランダムな不純物ポテンシャルが入る。本論文では、純粋な超伝導体に関する議論では Gor'kov 方程式を用いた研究結果のみを示し、不純物が含まれている超伝導体に関しては、Gor'kov 方程式と BdG 方程式を用いた研究で得られた結果を示す。

本論文は全 8 章で構成されており、それぞれの章では以下の内容を記述している。

第 1 章では、導入として超伝導の紹介とバルクの超伝導体の T_c について述べる。

第 2 章では、超伝導の現象についての説明を、BCS 理論を中心に行い、本研究で用いる Gor'kov 方程式と BdG 方程式を紹介する。

第 3 章では、ナノ構造超伝導体の T_c に及ぼす、超伝導体のサイズ・形状・不純物の効果に関する先行研究を紹介する。

第 4 章では、本論文の研究の目的を述べる。

第 5 章では、本研究で用いた計算手法を説明する。本研究では有限要素法を用いて、Gor'kov 方程式と BdG 方程式を解いて、ナノ構造超伝導体の T_c について調べた。この章では、この二つの理論に対して、有限要素法を用いて T_c を求めるための式の導出を行なう。

第 6 章と第 7 章は本研究で得られた研究結果とその議論を行う。第 6 章では、有限要素法を用いて Gor'kov 方程式を解くことで、不純物を含んでいないナノ構造超伝導体の T_c のサイズ・形状依存性について調べた結果を述べる。扱った超伝導体の形状は、二次元系の正方形と長方形(縦横比 1:1、2:1、3:1、4:1、8:1)である。この章は 3 節からなり、第 1 節では

T_c のサイズ・形状依存性の結果を述べる。計算結果から系が小さくなるにつれ T_c が振動しながら上昇することと、系が細長いほど T_c が上昇することがわかった。第2節では、サイズによる T_c の上昇と振動の起源について議論する。系が小さくなるにつれ、フェルミ面を基準とした超伝導準粒子のエネルギー固有値 $\{E_n\}$ が上昇し、この $\{E_n\}$ のひとつが BCS 理論のカットオフエネルギー E_c を越えた時に T_c が減少することがわかった。これは、フェルミ面から E_c 以上離れた電子が超伝導に寄与できなくなるという BCS 理論の電子対形成の機構により起こると説明できる。また、系を小さくしていく過程での超伝導オーダーパラメータ Δ の分布を見ることで、 T_c が減少している時にのみ大きく Δ の分布が変化していることがわかった。このことから、 T_c が上昇している間では Δ の分布が変化せず、サイズの減少に伴って Δ の密度が高くなることによって T_c が上昇していることがわかった。また、 T_c の減少が起こる前後での Δ の分布の変化分を見ることで、超伝導に寄与しなくなった電子状態の Δ への寄与を調べた。その結果、これらの電子状態の Δ の分布は空間的に周期的な振動を持っていることと、正方形の超伝導体の場合では、その対称性からエネルギー固有値の縮退が起こっていることがわかった。第3節では、超伝導体の形状が及ぼす T_c への影響の起源について議論している。それぞれの形状の超伝導体の $\{E_n\}$ を比較することで、細長い超伝導体はより $\{E_n\}$ の間隔が大きいことがわかった。これは超伝導体の短辺側の電子の閉じ込め効果によるものである。このことから、サイズを小さくする過程で、 $\{E_n\}$ の一つが E_c を越えるたびに T_c が減少するため、この $\{E_n\}$ の間隔が大きい、つまり細長い超伝導体は、系を小さくしていくときに T_c がより上昇することがわかった。

第7章では不純物を含んだ超伝導体について、 T_c に及ぼす不純物の効果と、その不純物効果が受けるサイズ・形状効果について述べる。この章は4つの節から成り立っている。第1節では、Gor'kov 方程式を用いてナノ構造超伝導体の T_c に及ぼす不純物の効果と、その不純物効果が受けるサイズ・形状の効果について調べた結果をもとに議論を行う。具体的には、二次元系の超伝導体(縦横比が 1:1, 2:1, 3:1)のサイズと不純物による散乱時間 τ を変化させ、 T_c への影響について調べた結果を述べている。全ての形状と大きさの超伝導体に対して、散乱率 $1/\tau$ を増加させると、 T_c が階段状に減少することがわかった。これは、超伝導準粒子のスペクトルが不純物散乱によって広がり、そのスペクトルの一部分が E_c を越え、

超伝導に寄与できなくなったためだと説明できる。また、サイズが小さく、細長い超伝導体ほど、不純物効果で T_c が減少しやすくなることがわかった。この結果は、酸素などの非磁性の不純物を含んだ V のバルクに HPT を加えたときに T_c が減少したという西寄らの実験結果と一致している。第 2 節以降では BdG 方程式を用いて、ランダムポテンシャルとして不純物ポテンシャルを計算に導入し、 T_c への不純物ポテンシャルの影響、そしてその不純物ポテンシャルの影響のサイズ・形状依存性について調べた結果を議論している。第 2 節と第 3 節では、縦 $3.2\xi_0$ 横 $6.4\xi_0$ の長形状の超伝導板の T_c に対して、20 種類のランダムポテンシャルを用意し、その大きさを変えることで T_c への不純物の影響について調べた結果を述べる。ただし、 ξ_0 は絶対零度におけるコヒーレンス長である。第 2 節では不純物ポテンシャルが比較的小さいところ ($0.5E_c$ 以下) での議論を行なう。20 種類の不純物ポテンシャルについて計算したところ、 T_c は不純物ポテンシャルによって増加する場合もあれば減少する場合もあることがわかった。この T_c の変化は連続的なもので、Gor'kov 方程式の計算結果のような階段状の変化ではない。この T_c の変化についてエネルギー固有値と Δ の分布について調べたところ、フェルミ面付近の $\{E_n\}$ の変化については際立った傾向はなかった、一方、 T_c がより上昇しているものは Δ がより局在化していることがわかった。このことから、空間変化する不純物ポテンシャルによって、 Δ の分布が変化したことによって T_c が変化することがわかった。第 3 節では不純物ポテンシャルが大きいところ ($0.5E_c$ 以上) での議論を行なう。不純物ポテンシャルを大きくしていくと、20 種類全ての不純物ポテンシャルで T_c が振動しながら上昇することがわかった。この上昇について解明するために、 Δ の分布を調べたところ、全ての系で Δ が局在していることと、より Δ が局在している超伝導体がより高い T_c を示していることがわかった。このことから、第 2 節のときと同様に、空間変化する不純物ポテンシャルによって Δ の分布が変化し、 T_c が変化することがわかる。また、 T_c の振動について調べるために $\{E_n\}$ の不純物ポテンシャルの影響について調べると、不純物ポテンシャルを増加させていくと、 E_n が上昇し、 E_c を越えたものが現れた時に T_c が減少していることがわかった。この T_c の振動のメカニズムは第 6 章のサイズ効果のものと同様のものである。また、 E_n の中には不純物ポテンシャルによって減少しているものが見られ、全てが上昇していたサイズ効果と違った振る舞いが見られた。第 4 節では、不純物効果のサイズ依存性について述べる。正方形と縦横比が 2:1 の長方形の系で、不純物ポテンシ

ルの大きさと超伝導体のサイズを変えたときの T_c への影響を調べ、サイズが小さい系ほど不純物ポテンシャルが及ぼす T_c への影響が大きくなることがわかった。このサイズ効果と不純物効果の相乗作用によって T_c がバルクの T_c の最大 7 倍になることがわかった。また、正方形の系では、第 6 章で述べた E_n の縮退が不純物効果によって解け、不純物がない場合に対して T_c の振動が増加していることがわかった。

第 8 章では、本論文のまとめと展望について述べる。

審査結果の要旨

本論文は、ナノサイズに加工された超伝導体の超伝導転移温度が、バルク超伝導体の転移温度とは異なり、そのサイズと形状、および超伝導体に含まれる不純物に依存することを調べ、超伝導体の応用に関してナノサイズ加工の有用性を明らかにしたものである。

超伝導体の応用に関しては、冷却効率の観点から超伝導転移温度の高い物質が探索されている。最近では高圧下で LaH_{10} がおよそ 260K で超伝導になることが報告された。本論文では、このような物質探索による高温超伝導体の発見とは異なり、超伝導体のナノサイズ加工による転移温度の上昇を理論的に調べている。ナノサイズの金属では量子力学的な閉じ込め効果によって電子のエネルギー準位が離散的になる。また、超伝導体には不純物が含まれ、微細構造加工の際にも乱れが生じることがある。これらの効果を取り入れるため、超伝導の微視的理論である、Gor'kov 方程式と Bogoliubov-de Gennes (BdG) 方程式を利用し、有限要素法を用いて転移温度を数値的に求める方法を開発、それを正方形と長方形形状の超伝導板に応用して以下の結果を得た。

(1) 不純物がない超伝導板では、超伝導転移温度は系のサイズを小さくするとともに振動しながら上昇することを示した。転移温度が振動する原因は、電子のエネルギー準位が系のサイズが小さくなるとともに上昇し、超伝導状態には寄与しなくなるためである。また、より細い長方形の超伝導体が高い転移温度を持つことも示した。

(2) 不純物がある超伝導体では、不純物の効果を平均化した Gor'kov 方程式を用いて転移温度を調べ、不純物散乱率が大きくなるほど転移温度が階段状に減少することを示し、s 波超伝導体の転移温度が非磁性不純物によらず一定であるとする Anderson の定理が部分的に破れることを示した。

(3) (2)の取り扱い是不純物に関して平均化しており、不純物による電子の局在化が扱えないため、実空間で不純物を取り扱える BdG 方程式を用いてランダムポテンシャル中の超伝導

転移温度を調べ、電子対の局在化と共に超伝導転移温度が上昇することを見出した。

以上の研究成果は、ナノ構造超伝導体の転移温度に関して重要な知見を与えるとともに、本分野の発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。