

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：34304

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13503

研究課題名(和文) 磁場印加による空間反転対称性を破る結晶成長

研究課題名(英文) Crystal growth in magnetic fields for breaking inversion symmetry

研究代表者

瀬川 耕司 (SEGAWA, Kouji)

京都産業大学・理学部・教授

研究者番号：20371297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：空間反転対称性を破る結晶構造をもつ系は、ワイル半金属などさまざまな新規物性が期待される系のもととなるため重要性が増しているが、人工的に空間反転対称性の破れを導入することは不可能だと考えられている。そこで本研究では空間反転対称性を破る結晶成長を実現するため、超伝導マグネット中で動作する電気炉を作製した。TlBi(S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>というディラック半金属系に適用することでワイル半金属の実現を目指したが、これまでのところ空間反転対称性の破れにつながる新奇物性の実現には成功していない。しかし、開発したこの手法はバルク単結晶成長や薄膜試料のアニールなどに活用できると期待される。

研究成果の概要(英文)：To date, breaking the inversion symmetry becomes an important factor, which introduce various peculiar feature in materials like Weyl semimetals. However, it has been impossible to induce broken inversion symmetry intentionally. In this project, I developed a furnace which works in the superconducting magnet. A Dirac semimetal TlBi(S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub> is tried to be grown in the magnetic fields, but no peculiar feature has been observed yet. The developed method will be applicable for growth of bulk crystals and annealing of thin films, etc.

研究分野：物性物理学(実験)

キーワード：トポロジカル絶縁体 ワイル半金属 ディラック半金属

## 1. 研究開始当初の背景

空間反転対称性は、現代の固体物性研究において新奇な物性発現の鍵を握る非常に重要な要素である。例えば、空間反転対称性の破れた系における超伝導では、その臨界磁場が非常に大きなものとなる可能性があるなど、反転対称性を破ることで新奇な物性が発現する可能性がある。

ここ数年、トポロジカル絶縁体がさかんに研究されてきた [1,2]。トポロジカル絶縁体とは、価電子バンドの非自明なトポロジーによって、表面にスピン偏極した特殊な表面状態が現れる物質である。トポロジカル絶縁体であるかどうかをバンド構造から判別する方法は、当初 Kane, Mele によって示され、それは逆空間全体にわたってバンド構造を積分することによって1か0のindexが得られる、というものであった [3]。それに対し、Fu, Kane によって提案されたのは、結晶が空間反転対称性を持てば、空間全体にわたって積分しなくても、時間反転対称運動量という逆空間の特殊な点におけるバンドのパリティを掛け合わせるだけでトポロジカル絶縁体の判別ができる、というものであった [4]。この考え方によりトポロジカル絶縁体であるかどうかの、第一原理計算からの判別がしやすくなり、その後の研究の発展につながった。

このように、トポロジカル絶縁体研究の初期に空間反転対称性は強く意識されたが、時間反転対称性が必須であるとは異なり、トポロジカル絶縁体そのものに空間反転対称性が要求されたわけではなかった。トポロジカル絶縁体それ自体には空間反転対称性の破れたものは発見されていないが、トポロジカル絶縁体から派生したワイル半金属というトポロジカル物質では、空間反転対称性の破れが本質的な役割を果たす可能性がある [5]。トポロジカル絶縁体の表面状態では、そのエネルギーと運動量の関係は線形なものとなり、それはディラック的なバンド分散と呼ばれる。そのようなバンド分散がバルク物質で実現している系のことをディラック半金属と呼び、それは  $\text{Na}_3\text{Bi}$  [6] やトポロジカル絶縁体と通常の絶縁体のちょうど中間の物質である  $\text{TlBi}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$  [7] で実現していると考えられている。

そのような系において時間反転対称性が、空間反転対称性のどちらかを破ることができれば、それはワイル半金属と呼ばれる新奇なトポロジカル物質になることが理論的に提案され、実際に空間反転対称性の破れた物質である NbP, NbAs などその可能性が議論されている [8]。

しかし、結晶構造のあり方はだいたい自

然のあり方で決まっているものであり、人為的に操作できるパラメータは温度や組成の他は圧力くらいであり、バルクの結晶構造を人の手で制御する余地はこれまでのところなかったと言える。

## 2. 研究の目的

そこで本研究課題では、結晶成長を強磁場中で行うことにより、結晶に空間反転対称性を人為的に導入する可能性を追求することを目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

まず、磁場中でブリッジマン法結晶成長を行う装置を開発し、元素固溶系の結晶成長を強磁場中、あるいは磁場勾配中を行うことにより人工的に空間反転対称の破れた結晶を成長することを目指した。

具体的には、ボア径 30mm の電気炉にさしこんで加熱できる電気炉を設計・作製した。内部の空間として直径 10mm の石英管を入れられるようにするため、スペースには余裕がないが、マグネットシステムに損傷を与えないためにしっかりと断熱を考える必要がある。マグネットの試料空間とともに電気炉の容器(29mm で設計)内にも真空層を設け、二重に断熱する構造とした。

加熱には通常の電気炉に用いられるカンタル線を使用し、温度測定には通常の K 熱電対を用いた。ヒーター線の抵抗と温度計の電圧は当然ながら磁場依存性を示すため、非常に厳密に温度を制御する場合はそうした要素も考えなくては行けないが、この実験で求められるのは温度の正確性ではなく石英管中の試料が融解する温度を達成することなので、温度較正などは重要でないと思なした。

昇温試験は試料部分につけた温度計の示す温度を 800 にし、マグネットには挿さずに行ったところ、電気炉外部の温度は 200 付近まで上昇した。ただ、試料部分を 750 にすると外部温度は 150 程度まで低下した。

実際の結晶成長時では、通常は融点よりさらに高温に一度試料の温度を上げ、その状態で試料を取り出して衝撃を与えて気泡を排除し、さらに本成長の前にも融液の均一化を図るために高温に保つことがある。しかしこの炉の場合は温度範囲に余裕がないため、均一化处理などは事前に行うことで本成長のみを磁場中電気炉で行った。

#### 4. 研究成果

当初の目的であるディラック半金属  $\text{TlBi}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$  の結晶成長を1テスラの磁場中でなんとか成功させることができた。マグネットへのダメージは避けたいため、磁場は当面の間1テスラにとどめた。

試料空間に限られるため、結晶の大きさ・質は十分とは言えないものであったが、X線回折・抵抗測定を通じて、磁場のない成長時に比べて顕著な変化は観測されなかった。

実は、通常のX線回折ではFriedel 則と呼ばれる原理によって、結晶の空間反転対称性を直接的に観測することはできないことがわかっている。よって、X線回折で空間反転対称性がわずかに生じたような場合には、非常に詳細な解析をしなければ結晶学的には違いはわからないと期待される。今回の結果では、少なくとも成長した結晶構造に顕著な変化はないということは確かめられた。

上記のように、ディラック半金属のワイル半金属化はうまくいかなかったが、磁場中で稼働する電気炉が立ち上がったことにより、新たな可能性が開けたと考えている。

まず、Pb-Bi-Se 系の結晶作製に利用できる可能性がある。Pb-Bi-Te などの三元系は、PbTe が  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の構造に入り込むことによって、7層を一単位とする構造を取るなどしてやはりトポロジカル絶縁体になることが知られている。ところが Pb-Bi-Se 系は、立方晶の PbSe と菱面体構造の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  がそれぞれ独立の構造を保とうとして、特殊な構造を取る [9]。これまでにバルク単結晶でわかっているのは、PbSe は2層を一単位として固定されており、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の5層構造が1つから4つまで変えられることである。そのうち5層構造が2つの化合物  $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{12}$  は Cu をインターカレートすると超伝導体になることがわかっている興味深い物質であるが [10]、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の5層構造が1つあるいは3つの化合物も同時に成長しやすく、元の単結晶の単離にとっても手間がかかるため、大量の試料を作製することが困難である。そこで磁場中での結晶成長で自然に成長する相を限定し、結晶の単離を容易にできる可能性があるため、本研究の成果が適用できるかもしれない。

また、さらにあげられる応用例は  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の磁場中アニールの可能性である。この系は結晶構造は3回対称であるにもかかわらず、超伝導状態の磁場依存性では2回対称性が NMR と比熱測定で観測されている [11, 12]。この2回対称性がどのように決まるかはよくわかっていないため、試料作製時のアニールの際に磁場をかけて方向が定まる

かどうかを見る実験が考えられる。ただ、高品質な結晶を作るためにはアニール後にクエンチが必要なため、その点はまだ工夫が必要である。

また、ワイル半金属 NbP や NbAs などの単結晶成長は現在さかに行われているが、これらの系は反転対称性が破れている。そのため結晶成長の方向のコントロールが重要になる場合があるが、ほとんどの場合は自然任せである。そこで磁場中成長の技術により、成長方向をコントロールできる可能性がある。ただ、これらの系では現状ではヨウ素を使った化学気相輸送法が用いられているが1000以上の高温を必要とする場合が多い。現状での磁場中電気炉では800程度が限界と考えられるため、適用するにはフラックス法など別の方法での結晶成長の可能性を探る必要がある。いずれにしても、すでに導入されている空間反転対称性の破れの方向を磁場で制御する手法は新しい技術となる可能性がある。

また、トポロジカル絶縁体そのものを強磁性化することはその表面状態の応用にとって重要であるが、強磁性トポロジカル絶縁体を作成する方法は主に磁性不純物をドーピングすることによって行われてきた [13]。磁場中結晶成長によって磁性元素を効果的にドーピングできる可能性もあるため、本研究は強磁性トポロジカル絶縁体のバルク単結晶開発にも応用できる可能性がある。

バルク単結晶にとどまらず、薄膜試料のアニールについても磁場中での加熱が適用できる可能性がある。具体的には、薄膜をアモルファスで作成して後で加熱により目的相を実現するような場合、磁場により結晶配向を制御できる可能性がある。

また、新しいアイデアとしては、ディラック半金属  $\text{TlBi}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$  の成長手法についてのものである。理論ではこの系の -Se-Tl-Se-Bi- という配列を空間反転対称性を破るように制御することが提案されていて、本研究では均一磁場下で試みたわけであるが、振動する磁場下で試みることも不可能ではない。もし、前述の原子配置が磁場によるものになる場合、磁場の向きを反転させた場合には逆になる可能性がある。そのように、振動磁場下での結晶成長が新しい実験手法として成立する可能性も考えられる。

実験手法についても、まだパラメータを動かす余地がある。この研究では試料を超電導マグネットの磁場が最大になるポイント付近に置くことにして実験を行っていたが、そこから位置をずらすことで磁場勾配をつけることも可能である。具体的にはこの電気炉を取り付ける部分のフランジにスペーサー

を挿入することで実現することができる。磁性体の場合は均一磁場中よりもむしろ磁場勾配に敏感なことがあるため、急峻な磁場勾配中での結晶成長により有力な可能性が見出される可能性が高いと考えられる。

本研究では、上記のように超伝導マグネット中での試料加熱がある程度できることを明らかにできた。バルク単結晶成長のみならず、薄膜試料などにも応用可能であるため、今後これらの成果を役立てていけると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] 「トポロジカル絶縁体入門」, 安藤陽一, 講談社 (2014).
- [2] Y. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 102001 (2013).
- [3] C.L. Kane and E.J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 146802 (2005).
- [4] L. Fu and C.L. Kane, Phys. Rev. B 76, 045302 (2007).
- [5] X. Wan, A.M. Turner, A. Vishwanath and S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 83, 205101 (2011).
- [6] Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. B 85, 195320 (2012).
- [7] M. Novak, S. Sasaki, K. Segawa and Y. Ando, Phys. Rev. B 91, 041203 (2015).
- [8] S. Souma, K. Segawa, Y. Ando *et al.*, Phys. Rev. B 93, 161112 (2016).
- [9] Y. Zhang, A.P. ,M.G. Kanatzidis *et al.*, J. Appl. Cryst. 38, 433 (2005).
- [10] S. Sasaki, K. Segawa and Y. Ando, Phys. Rev. B 90, 220504 (2014).
- [11] K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando and G.-Q. Zheng, Nat. Phys. 12, 852 (2016).
- [12] S. Yonezawa, K. Tajiri, S. Nakata, Y. Nagai, Z. Wang, K. Segawa, Y. Ando and Y. Maeno, Nat. Phys. 13, 123 (2017).
- [13] Z. Wang, K. Segawa, S. Sasaki, A.A. Taskin and Y. Ando, APL Mater. 3, 083302 (2015), およびその参考文献.

#### 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 学会発表 ] ( 計 1 件 )

1. Kouji SEGAWA, “ Experimental Research on Topological Insulators ” ,INC12 (12<sup>th</sup> International Nanotechnology Conference), 2016 年 5 月 12 日,Imec (Leuven, ベルギー) 【招待講演】

#### 6 . 研究組織

##### (1) 研究代表者

瀬川 耕司 (SEGAWA, Kouji)  
京都産業大学・理学部・教授  
研究者番号：20371297