

令和元年6月16日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05440

研究課題名(和文) Bi系層状ラッシュバ物質群における圧力誘起超伝導および構造相転移の研究

研究課題名(英文) Study of pressure-induced superconducting and structural phase transitions in bismuth layered Rashba materials

研究代表者

大村 彩子 (Ohmura, Ayako)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：60425569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、3次元層状ラッシュバ物質のBiTeX (X = Cl, Br, I) において圧力で誘起される超伝導転移及び構造相転移の研究を進めた。トポロジカル絶縁体でもあるBiTeClでは、電気抵抗測定とラマン分光測定により、6 GPa以上で発現する圧力誘起超伝導は高圧結晶相に起因することを明らかにした。また、発現圧力や発現時の転移温度は再現するが、抵抗率の温度依存性等については試料に強く依存することがわかった。一方、BiTeBr及びBiTeIでは、放射光X線回折により、30 GPaまでの圧力領域で2つの高圧結晶相が形成され、それぞれ正方晶系及び単斜晶系の構造モデルで説明できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高圧力は圧力下でのみ存在する状態や構造を生み出すことができる。その物性を研究することは、基礎物性の興味だけでなく、得られる情報を基に新たな物質創生に繋がるという点で応用・材料面でも貢献できる。本研究で得られた圧力誘起超伝導は、母体がトポロジカル絶縁体である物質の高圧結晶相に起因する。他の2組成に関しても、高圧結晶相では超伝導が発現する可能性は非常に高い。この相のトポロジカル量子特性が非自明か否かという点は本研究期間では解明には至らなかったが、応用面で多大に期待されるトポロジカル超伝導である可能性は少なからず秘めており、今後電子状態を明らかにすることが重要となる。

研究成果の概要(英文)：We studied pressure-induced superconducting and structural phase transitions in BiTeX (X = Cl, Br, I), which is the three-dimensional bulk Rashba material. In BiTeCl, which is a topological insulator at ambient conditions, we performed electrical resistivity measurement and Raman spectroscopy under high-pressure. As a result, the superconducting transition that occurs above 6 GPa is attributed to the formation of high-pressure structure. The critical pressure (P_c) that superconductivity appears and the transition temperature at P_c show the good reproducibility and, however, the temperature variation of resistivity strongly depends on the experimental samples. In BiTeBr and BiTeI, synchrotron radiation X-ray diffraction studies show the formation of two high-pressure structures up to the pressures of 30 GPa at room temperature. Furthermore, we succeeded to propose structural models of two high-pressure structures.

研究分野：高圧固体物性

キーワード：高圧物性 圧力誘起超伝導 構造相転移

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

3次元トポロジカル絶縁体は、構成元素の強いスピン軌道相互作用に起因し、バルクは絶縁体だが表面はギャップレスの金属状態という新奇の物理現象を示す。研究開始当初、我々は3次元層状ラッシュバ物質の BiTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) において圧力誘起の超伝導とトポロジカル相転移の研究を進めていた。この内、 BiTeCl は常温常圧下でトポロジカル絶縁体であり、我々はこの物質が圧力 $P \sim 6 \text{ GPa}$ で $T_c \sim 3 \text{ K}$ において超伝導に起因する抵抗の減少を観測し、その常伝導領域は半導体的振舞いであることを見出ししていた。トポロジカル量子現象の研究分野では、トポロジカル絶縁体を示す超伝導は「トポロジカル超伝導」の可能性はある。ゆえに、 BiTeCl で超伝導が見出されたことは非常に興味深いことであった。一方、 BiTeBr や BiTeI では「自明な絶縁体・半導体」から「トポロジカル絶縁体」へ転じる圧力誘起トポロジカル相転移の探索を行ってきたが、これらで次に期待したことはトポロジカル絶縁体領域で超伝導の発現であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 BiTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) においてトポロジカル絶縁体領域を含む広い圧力領域で超伝導を中心とする低温・室温高圧下での物性を探索及び解明し、さらに各条件下での物性に対応する結晶構造を解明することであった。

3. 研究の方法

本研究では BiTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) での圧力誘起超伝導の探索および物性に対応する結晶構造の解析が目的であり、主な研究手法は高圧力下での電気抵抗測定及び放射光 X 線回折である。層状物質の高圧物性を調べる上で重要となるのが、物性と構造を可能な限り同じ圧縮条件で測定することである。すなわち、一般的に試料の圧縮条件（静水圧性）により相転移圧力のシフトや異なる結果がもたらされることがあり、特に BiTeX のように層状構造をもつ物質では顕著に影響する傾向がある。ゆえに、本研究ではテフロンカプセルと液体媒体の組み合わせにより、10 GPa 超級まで静水圧条件の実現が可能な改良型ブリッジマンアンビルセルを用いて低温高圧下測定を行った。また、放射光 X 線回折は、ダイヤモンドアンビルセルを用いて行い、圧力媒体にはヘリウムを用いて静水圧条件下で粉末試料を測定した。トポロジカル量子状態の特徴は特異な表面状態だが、高圧実験用試料は非常に微小で高圧セル内にあるために適用できる測定手法には制約があり、高圧力下で表面状態由来の物性を直接検出することは容易ではない。しかし、この量子性に関してはバンド構造から評価できるため、物性との比較・議論を目的として本研究では結晶構造解析もまた主な研究手法となる。

4. 研究成果

(1) BiTeCl

圧力誘起超伝導については、我々が測定した圧力範囲では結果的に BiTeCl でのみ観測された。 BiTeCl では再現性の確認を含め、複数の試料について低温高圧下で電気抵抗測定を行った。その結果、いずれの試料でも圧力誘起超伝導は確認され、発現圧力 6 GPa と発現時の転移温度 $T_c \sim 3 \text{ K}$ という点については再現するが、抵抗率の温度依存性及びその圧力変化は試料に依存することがわかった。図 1 は一つの試料に対する測定結果である。前述のように、6 GPa から超伝導による抵抗の減少が観測されはじめ、加圧に伴いゼロ抵抗状態も実現する。転移温度の圧力変化はわずかであり、圧力 6 GPa における $T_c = 3.20 \text{ K}$ から 8 GPa で極大値 $T_c = 3.79 \text{ K}$ まで増加した後、13 GPa では $T_c = 3.61 \text{ K}$ まで減少する。さらに、11 GPa 以上では $T \sim 6 \text{ K}$ 付近にも抵抗の減少がみられる。この高圧側での振る舞いは試料依存があり、別の試料では観測されなかった。室温からの抵抗率の温度依存性については、図 1 の試料では 4 GPa 付近を境に圧力に伴い金属的な挙動から半導体的へと変化するが、抵抗率が約一桁小さな試料ではより低圧側の 2 GPa 付近で同様の変化が生じる。ゆえに、キャリア密度だけでなく、バンド構造の圧力変化と併せた議論が必要であると推測される。

我々は、超伝導発現や 11 GPa 以上の高圧側での変化に対応して構造に何らかの変化が生じるかを調べるために X 線回折を試みた。しかし、 BiTeCl は反応しやすく、粉末はもとよりバルク試料片を高圧セルに封じた場合でも BiTeCl 本来の回折像を得ることは難しかった。そこで、室温高圧下でラマン分光を行った。本物質は $2A_1 + 3E_2 + 2E_1$ モードを持つが、まず常圧下でスペクトルを確認したところ、観測されたピークはこれらのモードで同定された。図 2 にラマン振動モードの圧力変化を示す。振動数は圧力に伴って増加するが、まず 4 GPa 付近でピーク位置が不連続に変化し、構造相転移の発生を示唆する結果が得られた。一方、より高圧側の 10 GPa 以上でも変化が見られた。すなわち、振動数 125 及び 160 cm^{-1} 付近のピークは凡そ II 相 (図 1) の延長線上にあるが、40 及び 100 cm^{-1} 付近では新たなピーク

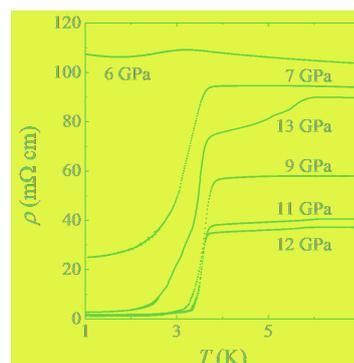


図 1 BiTeCl における超伝導転移の圧力変化

クの出現もしくは低波数側へのシフトがみられた。また、スペクトル上で確認すると、10 GPa から主要ピーク (125 及び 160 cm^{-1}) の強度が減少することがわかった。この変化は低圧側に比する顕著ではないが、何らかの構造変化の前駆現象の可能性を示している。以上のことから、BiTeCl における圧力誘起超伝導の発現は構造相転移に伴うものであり、11 GPa 以上で観測された2つめの抵抗減少も 10 GPa 付近の構造変化に基づく可能性がある。しかし、再現性が得られていないことから、試料片の取り扱いを含めさらなる検証が必要といえる。

(2) BiTeBr 及び BiTeI

これらの物質については、高圧下で形成される2つの高圧相の結晶構造を解明することができた。BiTeI では既に高圧結晶相のモデルは報告されていたが、これらのモデルでは Te-Bi-I を一ユニットする特徴的な積層構造が保持されていない。両物質ともに、減圧後には元の結晶構造に可逆的に戻ることから、我々は上記の積層構造は保持された状態で高圧結晶相を形成すると考え、回折パターンを再現する構造モデルを探索した。その結果、まず BiTeI において、2つの高圧相は正方晶系と単斜晶系の構造で説明できることが判明し、測定した 28 GPa までの全ての回折データをこれらの構造モデルで解析することができた。BiTeBr と BiTeI は常温常圧下では同じ結晶構造を持つが、圧力に伴う回折パターンの変化が BiTeI とは異なるために別の高圧構造の可能性も含めて検討したが、結果的には BiTeI の高圧結晶相を基に BiTeBr 高圧相の解析を行うことができた。しかし、常圧相 I から高圧相 II 及び III にかけての相転移過程は両者で異なる。BiTeI では I と II、及び II と III の共存領域は最大でも ~5 GPa 程度で II と III の単相が得られる。これに対して、BiTeBr では ~7 GPa から始まる構造変化において II と III はほぼ同時に形成される模様で、8 GPa 付近で測定した回折パターンは残存する I 相に加えて、両高圧相からの反射が存在する。両物質の変化の差異は、おそらく Bi-I/Br 間の結合力の差に依るものと推測される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① A. Ohmura, Y. Higuchi, T. Ochiai, M. Kano, F. Ishikawa, S. Nakano, A. Nakayama, Yuh Yamada, T. Sasagawa, Pressure-induced topological phase transition in polar semiconductor BiTeBr, *Physical Review B*, 95, 2017年, 125203, 査読有
- ② A. Ohmura, M. Matsuzawa, F. Ishikawa, Y. Suzuki, M. Komatsu, S. Osga, S. Nakano, A. Nakayama, Yuh Yamada, T. Kashiwagi, K. Kadowaki, Transport and structural properties of $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ($x=0.01$) under high pressure, *Japanese Journal of Applied Physics*, 56, 2017年, 05FB04, 査読有
- ③ A. Ohmura, Y. Higuchi, T. Ochiai, N. Kano, F. Ishikawa, S. Nakano, A. Nakayama Yuh Yamada, T. Sasagawa, Investigation of topological phase transition in BiTeBr under high pressure, *Journal of Physics: Conference Series*, 950, 2017年, 042036, 査読有

[学会発表] (計24件)

- ① 石川文洋, 他7名, $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の高圧酸素下における合成条件と物性 II, 日本物理学会第74回年次大会, 2019年
- ② 成田博貴, 他5名 (研究代表者は第5著者), 高圧下における SnI_4 固体の XAFS 解析, 日本物理学会第74回年次大会, 2019年
- ③ A. Ohmura, Pressure-induced phase transitions in bismuth layered alloys, Thermec2018 (招待講演), 2018年
- ④ 大村彩子, 他6名, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ の圧力誘起相分離領域における結晶構造解析, 第59回高圧討論会, 2018年
- ⑤ A. Ohmura, 他8名, Phase transition between trivial and non-trivial states in BiTeBr under high pressure, American Physical Society March Meeting 2018, 2018年
- ⑥ 石川文洋, 他5名, $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の高圧酸素下における合成条件と物性, 日本物理学会第

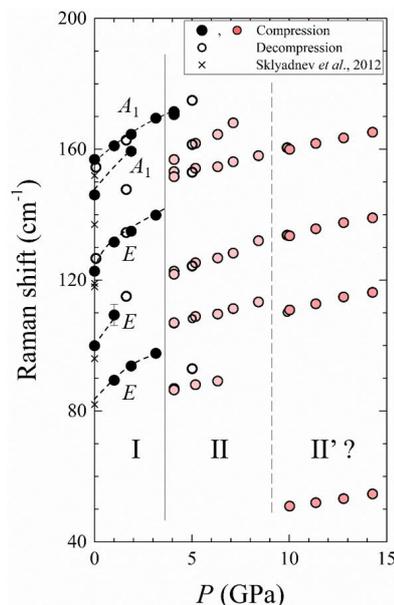


図2 BiTeCl のラマン振動モードの圧力変化

73 回年次大会, 2018 年

- ⑦ 大村彩子, 他 5 名, $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ での構造相転移と Cu 添加効果, 第 58 回高压討論会, 2017 年
- ⑧ 石井敦也, 他 4 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 5, 2 著者), $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.6}$ の合成条件と圧力効果の研究, 第 58 回高压討論会, 2017 年
- ⑨ 梅津拓人, 他 5 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 4, 2, 6 著者), 高压酸素雰囲気下における $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.6}$ 単結晶育成と条件探索 2, 第 58 回高压討論会, 2017 年
- ⑩ 小松尚也, 他 5 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 2, 5, 6 著者), 全率固溶体 $\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$ の室温高压下結晶構造解析, 第 58 回高压討論会, 2017 年
- ⑪ 吉原魁, 他 5 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 2, 5, 6 著者), 高压下における $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の構造と輸送特性, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年
- ⑫ 岩田直樹, 他 7 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 6, 5, 7 著者), $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.6}$ 酸化物の高压酸素下での状態図と超伝導特性, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年
- ⑬ 伊藤沙織, 他 8 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 6, 5, 7 著者), 高压酸素雰囲気下における $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.6}$ 単結晶の育成条件探索及び物性測定, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年
- ⑭ 大村彩子, 他 7 名, BiTeCl における圧力誘起超伝導, 第 57 回高压討論会, 2016 年
- ⑮ 椿拓真, 他 10 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 3, 7, 9 著者), $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の高压物性における Cu 添加効果, 第 57 回高压討論会, 2016 年
- ⑯ 岡地諒太, 他 6 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 6, 7, 2 著者), 高压合成法を用いた鉄ヒ素系化合物の物性, 第 57 回高压討論会, 2016 年
- ⑰ 芳士戸諭, 他 5 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 6, 2, 3 著者), $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.6}$ 酸化物の高压酸素下での状態図と超伝導特性, 第 57 回高压討論会, 2016 年
- ⑱ 佐藤知可子, 他 8 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 2, 7, 8 著者), 酸素雰囲気下における $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.6}$: 単結晶育成の条件探索, 第 57 回高压討論会, 2016 年
- ⑲ 大村彩子, 他 7 名, BiTeCl での圧力誘起超伝導の探索 (II), 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年
- ⑳ 淵崎員弘, 他 5 名 (研究代表者は第 2 著者), ヨウ化錫系における第二臨界点存在の立証, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年
- ㉑ 淵崎員弘, 他 5 名 (研究代表者は第 2 著者), ヨウ化錫流体相での密度極大の検出, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年
- ㉒ 広瀬雄介, 他 11 名 (研究代表者は第 11 著者), 新物質 $\text{RRh}_3\text{Cd}_{20}$ の単結晶育成と磁性, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年
- ㉓ A. Ohmura, 他 12 名, Transport and structural properties of $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ($x=0.01$) under high pressure, The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High Pressure Study on Superconductivity (WHS), 2016 年
- ㉔ A. Nakayama, 他 5 名 (研究代表者及び分担者はそれぞれ第 3, 4, 5 著者), Raman spectroscopy of few layered graphene under high pressure, The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High Pressure Study on Superconductivity (WHS), 2016 年

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 石川 文洋

ローマ字氏名: (ISHIKAWA, Fumihiro)

所属研究機関名: 新潟大学

部局名：自然科学系

職名：准教授

研究者番号（8桁）：50377181

研究分担者氏名：山田 裕

ローマ字氏名：(YAMADA, Yuh)

所属研究機関名：新潟大学

部局名：自然科学系

職名：教授

研究者番号（8桁）：10242835

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。