

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23740255

研究課題名（和文）

ディラック電子系に対するトンネル分光法の開発と適用

研究課題名（英文）

Development of tunneling spectroscopy on Dirac electron system

研究代表者

近藤 隆祐 (KONDO RYUSUKE)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：60302824

研究成果の概要（和文）：

トポロジカル絶縁体の表面に形成されるディラック電子系と、静水圧力下の有機導体中において見出されたディラック電子系に対して、磁場下トンネル分光を行うことによって、それぞれの電子系の特徴を明らかにすることを目標とした研究を進めた。キャリア数が補償されたトポロジカル絶縁体及びトポロジカル超伝導体候補物質の良質試料の作成方法の確立と、現時点での対象物質におけるトンネル接合の作製法の問題点を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In order to investigate features of Dirac electron system realized both in the organic conductor, α -(BEDT-TTF)₂I₃, under pressure and on the surface of the topological insulator, Bi₂Se₃, tunneling spectroscopy techniques under magnetic fields are developed. As the results, the synthetic methods for high-quality samples of carrier-compensated Bi₂Se₃, and a strong candidate for a topological superconductor, Cu-intercalated Bi₂Se₃, and problems of tunneling spectroscopy on the above materials by the point-contact method are revealed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：ディラック電子系，トンネル効果，トポロジカル超伝導体，トポロジカル絶縁体，有機導体

1. 研究開始当初の背景

固体におけるディラック電子系は、その固体中の伝導電子の運動が相対論的量子力学のディラック方程式と同形の方程式によって記述される電子系であり、これまで知られていた通常物質の電子系とは大きく性質が異なっている。この電子系は上下のバンドが接するコンタクトポイント近傍で、そのエネルギーが波数に線形になるという特徴を持ち、この分散関係より質量ゼロの粒子が出現する。これは、その物質中の伝導電子が極めて高い移動度を持ち得ることを意味しており、この電子系を持つ典型物質であるグラフェンでは、

15,000cm²V⁻¹s⁻¹という、半導体材料のシリコンの10倍にも達する高移動度を持つこと、また、半整数量子ホール効果などの特異な現象も見出され、2010年のノーベル物理学賞の受賞対象となった。

研究開始当時は、このような特異な特徴を持った電子系が、グラフェンのみならず、トポロジカル絶縁体の表面、また、ある種の有機導体の圧力下などで実現していることが示唆、あるいは、明らかにされつつあった時期であった。

これを踏まえ、本研究では、マクロ的な実験手法で取り扱うことの出来る、ディラック電

子系が実現されていることが示唆・確立されつつあった、トポロジカル絶縁体の表面と有機導体の電子系を同じ実験手法—ポイントコンタクト法で作成した接合のトンネル分光手法—によって調べ、それぞれの電子系の特徴を明らかにすることを計画した。

また、関連物質として、上述の Bi_2Se_3 の結晶中、ファン・デル・ワールズ結合で結びついた Bi_2Se_3 単位層の層間に、Cu原子をインターカレートすることによって超伝導が発現することが報告された、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ も対象とした。この物質は、光電子分光によって、バンドギャップ中に Bi_2Se_3 由来の表面状態が残っていることから、初のトポロジカル超伝導体である可能性が議論されていたが、その最初の報告時から超伝導分率の低いことが指摘されており、良質試料の製法の確立が望まれていた。

2. 研究の目的

マクロ的な実験手法でハンドリングが可能な、ディラック電子系を持つとされる物質に対して、磁場下トンネル分光測定法を適用して、それぞれの物質の電子系の特徴を明らかにすることを最終目的として、これに必要な、試料作成法の確立・トンネル分光法の技術開発を行なった。具体的な物質は、その試料表面に、ディラック電子系を持つとされたトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 と、静水圧力下において、傾いたディラック・コーン型のエネルギー分散を持つとされる擬二次元有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ である。ポイントコンタクト法によるトンネル接合作成を選択した理由は、圧力下でも適用可能であること、コーンの傾きなど、低エネルギー励起の様子を探るには適した実験方法であるためである。また、Cu原子が Bi_2Se_3 結晶中にインターカレートして超伝導を発現する、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ についても研究対象物質に含めた。最終目的に至る、具体的な目標として、次の3点について研究を進めた。

(1) Bi_2Se_3 は無機物試料の作成でよく用いられる melt growth 法でそのまま作成すると、自然に導入されてしまうセレン欠陥によって、電子キャリアが生じ、フェルミ準位がバンドギャップから外れてしまう。この欠陥の量を、精密に制御し、なおかつ良質試料を作成する方法を確立する。

(2) $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 超伝導体はトポロジカル超伝導が実現している有力候補物質である。その作成が報告された当初は、良質な試料を再現性良く得ることが難しく、また、その原因も明らかではなかった。これを克服する試料作成方法を確立する。

(3)無機物・有機物の対象物質それぞれに対して、再現性の高い結果が得られる、ポイントコンタクト法による、良質なトンネル接合の作製法を開発する。

3. 研究の方法

以下に、上に述べたそれぞれの研究目的に対しての研究方法を示す。

(1) Bi_2Se_3 にキャリア（電子）が導入されてしまうのは、昇華性の高いSe元素をその原料として用いているためである。Seそのものを別元素で代替することは不可能であるので、①欠陥を補償するために、+3価のBiの代わりに、+2価のMg, Caなどの元素を導入する②Seが昇華しにくいようにアルゴンなどの不活性ガスを導入する、という2つの方法を用いて、価数補償を試みた。

(2)超伝導体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を作成するために、その仕込み組成、急冷処理温度、原料を混ぜ合わせる順序などを細かく調べ、その良質試料が出来にくい理由及び、良質試料を得るための最適条件を探索した。

(3)無機物・有機物試料を対象として、ポイントコンタクト法をベースに、良質かつ、再現性の高い結果を与えるトンネル接合の作成法を探索した。基本的に、無機試料には金属探針を押し付けて、接合を作成する方法、有機試料では、金属探針では、低温において良質な接合が出来ないため、別種の有機導体を探針とする方法を中心に、技術開発を行なった。

4. 研究成果

以下に、これまで述べた3つの研究目的に対して行なった活動で得られた研究成果を記す。研究途中から、その時点で、重要度、波及効果・インパクトが大きいと考えられた、(2)に注力した。また、研究代表者は、研究期間中に東京大学から岡山大学に異動しているが、異動先で新たに研究を始めた、その結晶対称性が反転対称を持たない物質群 RNiC_2 (R:希土類)について得られた成果についても記す。

(1) Bi_2Se_3 試料の精密価数制御

一般的に、 Bi_2Se_3 単結晶は、melt growth法と呼ばれる、石英管に原料を真空封入し、昇温によって融解後、徐冷することによって作成される。しかし、化学量論比かつ真空雰囲気下では、昇華性の高いSe元素が作る欠陥によって、自発的に電子がドーピングされてしまい、フェルミ準位がバンドギャップ内から外れ、伝導バンドに達し、バンド伝導が行われてしまうことが知られている。この補償を行うため、主に、次の2つの手法の効果を調べた。

・+2価状態を取るCa、Mg原子のドーピング効果
周期律表上において、CaとMgは同じ族に分類されているが、Caはアルカリ土類金属に分類されるが、Mgはされないように、その性質は大きく異なっている。このため、その導入方法も変えている。

Mg元素の導入は、グローブボックス中で、表面に出来た酸化物を削り落とし、それを原料である、Bi、Seと真空石英管内に同封し反応させた。一方、Ca原子は、一般に空気中の水分と反応してしまうため、油漬けで販売されており、精密なひょう量は難しい。これを克服するため、セレン化カルシウムという薬品を用いた。

上記の方法を用いることによって、通常の製法で得られるBi₂Se₃ (~*n*型10²¹cm⁻³) よりも、キャリア数の少ない~*n*型10¹⁸cm⁻³のキャリア密度を持つ試料、及び、~*p*型10¹⁸cm⁻³のキャリア密度を持つ試料が得られた。CaドーピングとMgドーピングの試料では、シュブニコフ・ドハース振動 (SdH振動) を観測・比較することによって、その質を評価した所、Mgドーピングの試料の質のほうが良いことがわかった。Caドーピングのいくつかの試料ではSdH振動が観測されず、また、150K付近から抵抗上昇を示す試料も得られたが、むしろキャリア数は多かった。(~*p*型10¹⁹cm⁻³) これらの結果は、弱局在効果に因るものと考えられ、実際に、スピン軌道相互作用が強い場合の弱局在効果特有の正⇒負の磁気抵抗が観測された。Ca²⁺(106pm)の原子半径は、Bi³⁺のそれ(96pm)より大きく、Caの導入が、その周囲の格子を歪ませてしまうことがその原因であると考えられた。(Mg²⁺の原子半径：78pm)

・不活性ガスの導入効果

Se元素の昇華をおさえるため、不活性ガスであるアルゴンガスを反応石英管内に導入した。アルゴンガスの導入は、当該ガスで満たされた、原料の入った石英管の下半分を液体窒素で冷却し、アルゴンを液化させると、同時に管内を陰圧になることにより、封じ切りが可能になり、導入できる。この手法で、常温で1.5気圧程度まで封じ切ることが出来た。また、不活性ガスを導入する代わりに、Se元素を仕込み組成よりも過剰に仕込むことも試みた。Se仕込み量や圧力を増やすこれらの方法は、その変化させた量が小さい所では、比例して効果があるものの、~10¹⁷cm⁻³程度のキャリア数で飽和してしまった。SdH振動から評価した試料の質という観点から見ると、CaやMgといった元素をドーピングした試料に比べるとその質は良いと判断されるが、この方法では、原理的に*p*型の試料を得ることが出来ない。

一旦、*p*型の試料を作成し、これを高温でアニールすることで、Se元素を離脱させ、フェル

ミレベルをバンドギャップ内に持ってくる方法も考えられるが、これは、不純物ドーピングとSe欠陥の量でバランスを取る、極めて“欠陥の多い試料”であり、移動度など評価に影響がでることが懸念される。精密な制御のためには、更なる方法の開発が必要である。

(2) Cu_xBi₂Se₃超伝導体の良質試料の作成

“研究当初の背景”のところで述べたように、Cu原子が層間にインターカレートされたCu_xBi₂Se₃は、トポロジカル超伝導体であることが期待されていたが、その最初の報告時から超伝導分率の低い、質が悪いことが指摘されており、良質試料の製法の確立が望まれていた。電気化学的にCuをインターカレートし、良質試料を作る方法も報告されているが、こちらの方法も再現性は高くない。研究代表者は、(1)のBi₂Se₃試料の作成法の開発時に得られた知見を生かし、この超伝導体の良質試料の作成が難しい理由を明らかにした。

原因1：不純物Cu₂Seの生成

原料材料を一度に封管し、反応させる方法では、昇温中、摂氏200度程度でSeが昇華し、気体となってCuと直接反応しCu₂Seが生成する。この物質の融点は1050度であり、一旦生成してしまうと、平衡状態相図ではCu-Bi-Seの液相となっている条件に2-3日程度置いても、容易には溶解しないようである。

研究代表者は、Cu₂Seの生成を妨げるために、Cuの過酸化化物である、CuSe (融点387度)を前駆体として作成・用いる方法を考案した。

<CuSeの生成法>

最終的な仕込み組成がCu_xBi₂Se₃の場合、Cu：Se=x：3の比率で、CuとSeのみを石英封管し、900度で反応させる。Cu₂SeはCu-Seの平衡状態相図において幅広い範囲で生成するため、冷たい水で石英管ごと急冷することで、CuSeを得ている。

上記のように反応させた、石英管にBiを仕込み組成に従って導入し、最初に超伝導が報告した手順(通常melt growth法⇒610度での急冷処置)を行う。これによって、ゼロ抵抗を示す、Cu_xBi₂Se₃ (0.12<x<0.15)試料を再現性良く得られることを示した。

原因2：急冷処置温度の最適化

原因1の最後において、610度の急冷処置を行うことを述べたが、これが最適の急冷処置温度では無いことを明らかにした。

仕込み組成と急冷処置を温度の最適化を行なった結果、Bi₂Se₃の融点(710度)よりも高い温度、例えば、750度で急冷処置を行うと、0.03<x<0.5の幅広い範囲で、超伝導を示す試料が得られることを見出した。

これは、 Bi_2Se_3 の融点以下で急冷処置を行っても、その急冷温度までにCu-Bi-Seの溶液の中で、 Bi_2Se_3 がCuを含まずに結晶成長してしまうためである。これは、即ち、化学において、不純物を取り除く操作である、“再結晶”が起きていることと同義であり、必然的に不純物であるCu原子は Bi_2Se_3 中には取り込まれない。

このように、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を再現性良く、良質試料を得るためには、大きく2つの要因があることを明らかにした。ただし、このように改善された方法においても、一度の反応で作成した試料中においても、超伝導転移温度が異なっている部分が存在することを確認した。これは、場所に依って、Cuが Bi_2Se_3 に取り込まれている量が異なっていることを示唆している。均一な良質試料を得るためには、更なる改善が必要である。

(3) 良質なトンネル接合の作成法の開発
無機物 Bi_2Se_3 に対しては、金属性探針(WやNb)を、有機物 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ に対しては、同じ有機物を押し付ける、ポイントコンタクト法で接合を作成し、トンネルスペクトロスコピーを行なった。有機物で金属性探針を用いないのは、低温において、接合抵抗がメガオームにも達してしまうためである。なお、有機導体のディラック電子系は更に困難な条件—静水圧力下でのみ発現するため、これに適用可能な方法を開発しなければならなかった。いくつかの方法を試した結果、単に押し付けるだけよりも、押し付けた上で接合面に適当な有機溶剤を流しこむことで、低温・高圧に耐えうる接合が形成できることが明らかになった。おそらく、界面が弱く溶解接合が形成されていると考えている。

上記のように作成したトンネル接合を変調分光法で観測した。まず、探針が超伝導になるとそれに応じた超伝導ギャップが観測でき、確かにトンネル接合が出来ていることは確認できた。しかし、磁場下においてディラック電子系の量子化を観測できるほどの幅広い電圧域 $\sim\pm 400\text{mV}$ に耐えられ、再現性の良い結果を示す接合は得られなかった。即ち、高電圧印加時には、接合が破損、または、性質が大きく変化する現象が見られた。安定性の高い接合を再現性良く作ることが今後の課題である。

(4) その他— RNiC_2

本研究の対象物質の一つである Bi_2Se_3 がトポロジカル絶縁体となり得る理由として、強いスピン軌道相互作用を持った物質系であることが挙げられる。他の、このスピン軌道相互作用が物性に顕に現れる物質系として、結晶対称性が反転対称性を持たない物質系が挙げ

られる。このような物質系では、例えば、超伝導が実現する場合、スピン三重項超伝導成分と一重項成分が混ざることなどが理論的に予測されている。

当時、 RNiC_2 系に属する LaNiC_2 では超伝導が実現しており、この単結晶試料を得ることは急務であった。研究代表者は、このテーマにも取組、 $R=\text{La, Ce, Pr, Nd}$ において、単結晶試料を作成することに成功した。得られた単結晶の測定によって、 CeNiC_2 は、Ce上のスピンが反強磁性転移すると同時に電気抵抗が急減すること、 PrNiC_2 が約80K付近でCDW転移を持つことなどを、明らかにした。

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)

〔雑誌論文〕(計2件)

① Y. Imai, F. Nabeshima, T. Yoshinaka, K. Miyatani, R. Kondo, S. Komiya, I. Tsukada, and A. Maeda, Superconductivity at 5.4 K in $\beta\text{-Bi}_2\text{Pd}$, J. P. S. J. 81, (2012) 113708. (10.1143/JPSJ.81.113708)

② R. Kondo, T. Yoshinaka, Y. Imai, A. Maeda, Reproducible Synthetic Method for the Topological Superconductor $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, J. P. S. J. 82 (2013). (掲載決定済み)

〔学会発表〕(計7件)

1. 吉中泰輝, 今井良宗, 近藤隆祐, 前田京剛, 補償したトポロジカル絶縁体の輸送特性, 日本物理学会秋季大会, 2011年9月24日, 富山大学

2. 近藤隆祐, 吉中泰輝, 今井良宗, 前田京剛超伝導体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の作成と他元素導入の試み, 日本物理学会秋季大会, 2012年9月21日, 横浜国大

3. 今井良宗, 鍋島冬樹, 吉中泰輝, 宮谷昂佑, 近藤隆祐, 小宮世紀, 塚田一郎, 前田京剛, Pd-Bi-Seの超伝導特性, 日本物理学会秋季大会, 2012年9月21日, 横浜国大

4. 岡部翔太, 野上由夫, 近藤隆祐, $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)\text{Zn}(\text{SCN})_4$ 混晶試料の構造と物性, 日本物理学会秋季大会, 2012年9月18日, 横浜国大

5. 山本薫, 福永守, 近藤隆祐, 渡邊真史, 売市幹大, 野田幸男, 強誘電性逐次転移をしめす $\alpha'\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{IBr}_2$ 塩の誘電緩和, 日本物理学会秋季大会, 2012年9月18日, 横浜国大

6. 戸田淳基, 近藤隆祐, 野上由夫, 中尾朗子, 熊井玲児, $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ の低温構造, 日本物理学会第68回年次大会, 2013年03月27日, 広島大学

7. 前田浩之, 山本伸樹, 近藤隆祐, 野上由夫, 希土類化合物RNiC₂の単結晶作成と物性測定, 日本物理学会第68回年次大会, 2013年03月26日, 広島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 隆祐 (KONDO RYUSUKE)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

(2012. 1-)

東京大学・総合文化研究科・助教(-2011. 12)

研究者番号: 60302824