

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740229

研究課題名(和文)電子輸送特性と結晶構造の低温高圧下同時測定によるビスマス系化合物の超伝導の研究

研究課題名(英文) Study of superconductivity in bismuth-alloys by simultaneous measurement of transport and structural properties at high pressures and low temperatures

研究代表者

大村 彩子(OHMURA, AYAKO)

新潟大学・研究推進機構・助教

研究者番号：60425569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではBi系トポロジカル絶縁体について高圧下の電気抵抗測定と放射光X線回折を行い、圧力誘起超伝導を主とする高圧物性を研究した。Cu<sub>0.25</sub>Bi<sub>2</sub>(Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>では、Te組成がx=0.01と0.1について超伝導探索を行い、10万気圧以上でT<sub>c</sub>~5Kの超伝導を見出した。x=0.01では構造解析を行い、約10万気圧から形成される単斜晶系の高圧相が超伝導に寄与することを明らかにした。一方、常圧で高い絶縁性を示すBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Seでは8万気圧以上でT<sub>c</sub>~3Kの超伝導を見出した。このとき常伝導領域は未だ半導体的な振舞いであり、トポロジカル絶縁体が超伝導になった可能性が推測された。

研究成果の概要(英文)：This study reports pressure-induced superconducting transition in three-dimensional topological insulators investigated by the electrical resistivity measurement and the synchrotron radiation x-ray diffraction under pressure. Cu<sub>0.25</sub>Bi<sub>2</sub>(Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> with concentration of x=0.01 and 0.1, which is the family of topological-superconductor candidate Cu<sub>y</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, show the superconducting transitions at temperature of T<sub>c</sub>~5K above 10 GPa. In x=0.01, the monoclinic high-pressure phase II appears at 10.9 GPa with increasing pressure. Pressure-induced superconducting transition in x=0.01, therefore, is attributed to the formation of HP-phase II. The highly bulk-insulating topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se shows superconductivity at temperature of T<sub>c</sub>~3 K above 8 GPa. At this pressure, temperature dependence of resistivity exhibits semiconducting behavior with high resistivity. Thus, in Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se, there is a possibility that the topological insulator phase makes the transition to the superconducting state.

研究分野：物性物理

科研費の分科・細目：物性ⅠⅠ

キーワード：高圧固体物性 トポロジカル絶縁体 超伝導

### 1. 研究開始当初の背景

ビスマス (Bi) 系トポロジカル絶縁体として注目されるテルル化ビスマス  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は圧力誘起超伝導を示す。トポロジカル絶縁体での超伝導転移は新奇現象「トポロジカル超伝導」の可能性を持つため、高圧下の物性やそれに寄与する結晶構造が精力的に研究されている。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を始めとする Bi 系トポロジカル絶縁体の多くは層状構造をもつため、試料の物性は圧力の均一性(静水圧性)に影響を受けやすい。すなわち、相転移圧力は実験グループや手法による静水圧性に依存するとみられ、各物性および結晶構造の直接比較による高圧物性の解釈が困難となっていた。これを解消するには複数の物性及び結晶構造との同時測定の実現が必要不可欠であり、本研究ではさらに静水圧下での同時測定を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、Bi 系トポロジカル絶縁体で発現する圧力誘起超伝導の機構解明を目指したダイヤモンドアンビルセル (DAC) による低温静水圧下の電子輸送特性と X 線回折の同時測定法の確立である。これを実現するために、本研究では試料室を兼ねた金属ガスケットの開発が必要であると考え、電気的絶縁と液体圧媒体の密封機能をもつ絶縁被膜ガスケットの開発と研究期間での 30 GPa に至る圧力発生を目指した。また、第二の目的は、低温高圧下の電気抵抗測定と結晶構造解析による Bi 系トポロジカル絶縁体での圧力誘起超伝導の探索、および超伝導特性の圧力効果を組成に対して系統的に評価することである。

### 3. 研究の方法

本研究では、電気的絶縁と流体密封能力を備えた絶縁被膜ガスケットの開発に向けて、まず従来の手法による物性測定用 DAC の試料準備と物性測定環境を整備し、この DAC での電気抵抗測定技術を習得する。次に、ガスケット開発に進み、絶縁粉末とスタイヤストの混合物を金属ガスケット表面に塗布して絶縁被膜ガスケットを作製し、作製条件の最適化を試みる。

また、上記の整備・開発と並行して、Bi 系トポロジカル絶縁体  $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 $\text{Bi}_{2-\delta}\text{Te}_{3+\delta}$  について超伝導探索および超伝導特性の組成依存性や寄与する結晶構造を調べる。申請者らが従来扱っている改良型ブリッジマンアンビルセルを用いて低温静水圧下での電気抵抗測定(上限 12 万気圧まで)と室温高圧下の放射光 X 線回折を行う。

### 4. 研究成果

本研究では研究期間を通じて Bi 系トポロジカル絶縁体における圧力誘起超伝導の探索および物性測定用ダイヤモンドアンビルセルを用いた測定環境の整備を行った：

トポロジカル超伝導の候補物質である  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の Se サイトを一部 Te 置換した  $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$  において Te 置換量 1% と 10% の単結晶試料(以下、 $x=0.01$  と  $0.1$  とする)について低温高圧下の電気抵抗測定を行い、およそ 10 万気圧以上の圧力領域において  $T_C \sim 5$  K の超伝導転移を見出した。さらに、 $x=0.01$  では超伝導に寄与する結晶構造を探索するために、室温高圧下で放射光 X 線回折を行った。その結果、10.9 万気圧から単斜晶系の高圧結晶相が形成されることを明らかにした。超伝導が発現する圧力領域で抵抗率の温度依存性は単調な変化を示しており、中・低温域での構造相転移を示唆するような振舞いはみられない。ゆえに、 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$  において 10 万気圧以上で観測された超伝導は室温下同圧力領域で観測される高圧結晶相に起因すると結論付けた。

トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  では、圧力誘起超伝導が 8 万気圧以上で発現する(図 1)。このとき常伝導領域の電気抵抗率は低圧側から連続的に続く高値を保っており、構造相転移前であると推測される。本研究にて室温高圧下の結晶構造を調べたところ、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  は 9 万気圧付近から構造相転移が始まる。また、室温での電気抵抗率は構造相転移に伴って大きく減少することを観測した(図 1)。ゆえに、前述した  $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$  の場合とは異なり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  において 8 万気圧で観測された超伝導転移は、高圧相ではなく、トポロジカル絶縁体である常圧結晶相に起因すると推測される。

本研究では物性測定用ダイヤモンドアンビルセルを用いた試料準備及び電気抵抗測定環境を整備した。絶縁被膜ガスケットの開発と並行して、まず従来の固体圧媒体を用いた電気抵抗測定法を確立し、およそ 25 万気圧まで試料の加圧に成功した。本研究の研究期間において同時測定の確立は達成されなかったが、この一連の作業を通じて新型ガスケット作製に係る必要条件を探索することができた。

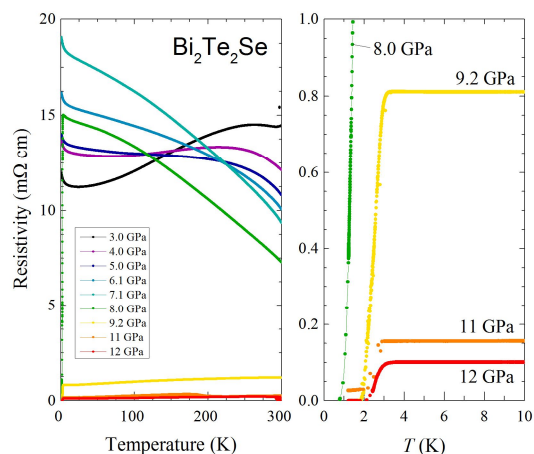


図 1  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  の抵抗率の温度依存性と超伝導転移の圧力効果

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 4 件)

M. Einaga, A. Ohmura, F. Ishikawa, A. Nakayama, Yuh Yamada, S. Nakano, A. Matsushita and K. Shimizu, Pressure-induced superconductivity in non-stoichiometric bismuth telluride  $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ , Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 500 巻 19 号, 192003, 2014, 査読有.

N. Eguchi, F. Ishikawa, M. Kodama, T. Wakabayashi, A. Nakayama, A. Ohmura, and Yuh Yamada, Synthesis of New Layered Oxypnictides  $\text{Sr}_2\text{CrO}_2(\text{FeAs})_2$ , Journal of the Physical Society of Japan, The Physical Society of Japan, 82 巻 4 号, 045002(1-2), 2013, 査読有. DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.045002>

A. Ohmura, A. Yamamura, M. Einaga, F. Ishikawa, A. Nakayama, Yuh Yamada, and S. Nakano, Pressure-induced superconductivity in  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  alloy, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 400 巻 2 号, 022088(1-4), 2012, 査読有. DOI:10.1088/1742-6596/400/2/022088

N. Eguchi, M. Kodama, F. Ishikawa, A. Nakayama, A. Ohmura, Yuh Yamada, and S. Nakano, Powder x-ray diffraction of  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  under hydrostatic pressure, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 400 巻 2 号, 022017(1-4), 2012, 査読有. DOI:10.1088/1742-6596/400/2/022017

[学会発表](計 37 件)

“Structural and superconducting properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  under high pressure”, A. Ohmura 他 6 名, The 24th International Conference of the International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology, Seattle, WA, USA, 審査無, poster, 2013.

“Pressure-induced superconductivity in non-stoichiometric bismuth telluride  $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ ”, M. Einaga 他 8 名, The 24th International Conference of the International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology, Seattle, WA, USA, 審査無, poster, 2013.

“Transport properties of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  under high pressure”, A. Matsushita 他 5 名, The 24th International Conference of the International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology, Seattle, WA, USA, 審査無, poster, 2013.

“Phase transition and electrical resistivities of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_8$  under high pressure”, Yuh Yamada 他 7 名, The 24th International Conference of the International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology, Seattle, WA, USA, 審査無, poster, 2013.

“Pressure-induced superconductivity in n-type bismuth telluride”, M. Einaga 他 4 名, The MAR14 Meeting of The American Physical Society, Denver, Colorado, USA, 審査無, Oral, 2013.

“n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の圧力誘起超伝導”, 榮永茉莉, 他 4 名, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 審査無, 口頭, 2013.

“KOH-NaOH 混合フラックスを用いた  $\text{YBa}_2(\text{Cu,Zn})_4\text{O}_8$  単結晶の育成”, 高橋啓気他 5 名, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 審査無, ポスター, 2013.

“極性半導体  $\text{BiTeI}$  における圧力誘起構造相転移”, 大村彩子 他 9 名, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 審査無, ポスター, 2013.

“鉄オキシニクタイト  $\text{Sr}_2\text{CrFe}_2\text{As}_2\text{O}_2$  の導電性に対する置換効果”, 若林雄他 8 名, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 審査無, ポスター, 2013.

“21222 型構造を持つ鉄オキシニクタイトの高圧下物性”, 江口直也他 6 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, 口頭, 2013.

“高圧を利用したウルツ鉱型窒化ホウ素単結晶合成の試み”, 三谷翔平他 7 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, 口頭, 2013.

“圧力で生じる極性半導体  $\text{BiTeBr}$  でのトポロジカル相転移”, 大村彩子 他 8 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, 口頭, 2013.

“古くて新しい  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の超伝導”, 中山敦子他 10 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, 口頭, 2013.

“高圧力下における  $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$  の構造相転移”, 松澤理子他 9 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

“高圧力下における層状極性半導体  $\text{BiTeI}$  の構造変化”, 樋口雄一郎他 7 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

“非化学量論組成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  における超伝導転移温度の圧力効果”, 榮永茉莉他 8 名, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

“ $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.8}$ の圧力下の輸送特性”, 松下明行他 6 名, 第 54 回高压討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

“酸化物  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  における圧力誘起構造相転移と電気抵抗測定”, 小林亮大他 5 名, 第 54 回高压討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

“ $\text{AlH}_3$  の高圧力下における光吸収に関する研究”, 中村悠輔他 7 名, 第 54 回高压討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

“高圧水素中の六方晶窒化ホウ素の構造変化 II”, 田口翔太郎他 6 名, 第 54 回高压討論会, 新潟, 審査無, ポスター, 2013.

⑭“ $\text{BiTeBr}$  における圧力誘起トポロジカル相転移の探索”, 大村彩子他 8 名, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学, 審査無, 口頭, 2013.

⑮“二重鎖構造を持つ同形酸化物の高圧力下での構造相転移と電気伝導現象”, 山田裕他 10 名, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学, 審査無, ポスター, 2013.

⑯“銅酸化物超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の圧力誘起相転移: 高圧相の結晶構造と超伝導”, 中山敦子他 11 名, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学, 審査無, 口頭, 2013.

⑰“新しい鉄オキシニクタイト  $\text{Sr}_2\text{CrFe}_2\text{As}_2\text{O}_2$  の合成と高圧下物性”, 江口直也他 5 名, 日本物理学会第 58 回, 広島, 審査無, 口頭, 2013.

⑱“21222 型構造をもつ新しい鉄系オキシニクタイトの合成”, 石川文洋他 9 名, 日本物理学会第 58 回, 広島, 審査無, 口頭, 2013.

⑲“ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  の電気抵抗測定と圧力誘起超伝導”, 榮永茉莉他 9 名, 日本物理学会第 58 回, 広島, 審査無, 口頭, 2013.

⑳“高圧力下における  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  の結晶構造探索”, 大村彩子他 10 名, 日本物理学会第 58 回, 広島, 審査無, 口頭, 2013.

㉑“ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の構造相転移と高圧相の構造解析”, 中山敦子他 7 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, 口頭, 2012.

㉒“高圧下における  $\text{EuMn}_2\text{As}_2$  の電気伝導特性”, 江口直也他 7 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, ポスター, 2012.

㉓“低温高圧下における  $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$  の電気抵抗測定”, 松澤理子他 9 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, ポスター, 2012.

㉔“ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の圧力誘起構造相転移”, 山田修平他 7 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, ポスター, 2012.

㉕“2GPa 以下での水素中の六方晶窒化ホウ素の構造変化”, 田口翔太郎他 7 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, ポスター, 2012.

㉖“全率固溶体  $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$  における圧力誘起超伝導の探索”, 藤川泰彦他 6 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, ポスター, 2012.

㉗“ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  の高圧下電気抵抗測定と超伝導の探索”, 榮永茉莉他 9 名, 第 53 回高压討論会, 大阪, 審査無, ポスター, 2012.

㉘“ $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$  における超伝導転移の圧力効果”, 大村彩子他 9 名, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜, 審査無, ポスター, 2012.

㉙“非化学量論組成  $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$  の圧力誘起超伝導と構造”, 榮永茉莉他 5 名, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜, 審査無, ポスター, 2012.

㉚“積層構造のブロック層を有する鉄オキシニクタイトの合成と物性”, 江口直也他 5 名, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜, 審査無, ポスター, 2012.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大村 彩子 (OHMURA, Ayako)  
新潟大学・研究推進機構・助教  
研究者番号: 60425569