

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 10 日現在

機関番号：34304

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540320

研究課題名(和文)電気化学的手法を用いたトポロジカル絶縁体・超伝導体の精密物性制御

研究課題名(英文) Precision control of physical properties of topological insulators/superconductors by electrochemical method

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：この課題における研究により、新超伝導体 $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$ [CPSBS]を発見した。この物質は新しい超伝導体であり、トポロジカル絶縁体の関連物質である $(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$ にCuを電気化学的にインターカレートすることにより超伝導が発現する。このCPSBSは超伝導転移温度こそ約2.8 Kと $Cu_xBi_2Se_3$ の約3.7 Kに比べて低いものの、帯磁率・比熱で測定された超伝導体積分率は100%近くのものが得られ、50-60%にとどまる $Cu_xBi_2Se_3$ に比べて超伝導特性が良い。以後、このCPSBSもトポロジカル超伝導体の候補物質としてさかんに研究されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：A new superconductor $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$ is synthesized with the electrochemical method. The parent material $(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$ is topological-insulator-related system, in which the topological insulator Bi_2Se_3 and ordinary insulator $PbSe$ coexist in the unit cell. The transition temperature is not as high as $Cu_xBi_2Se_3$, but the superconducting volume fraction is almost 100% unlike $Cu_xBi_2Se_3$. This system is a candidate for a topological superconductor.

研究分野：物性物理学

キーワード：トポロジカル絶縁体 トポロジカル超伝導体 電気化学 単結晶 輸送特性

1. 研究開始当初の背景

トポロジカル絶縁体とは、スピン-軌道相互作用によりバンド反転が起きる物質のうち、 Z_2 というトポロジ数で特徴づけられる価電子バンドの偶奇性が「奇」になるものである。そのトポロジカル絶縁体のトポロジカル絶縁体の表面（通常の絶縁体との界面）には金属的表面状態が生じると考えられている。時間反転対称性により、 k 空間の時間反転対称運動量と呼ばれる点に“ディラック錐”と呼ばれる形の分散関係が表れ、さらにこの表面状態はスピンと運動量の方向が対応したスピン偏極状態であると考えられ、興味深い物性の発現が、2012年当時には期待されていた。

それまでにトポロジカル絶縁体として知られていた物質は $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 、 Bi_2Se_3 、 TlBiSe_2 等があり、これらの系では表面状態のディラック錐の存在が光電子分光によって実際に確かめられていた。輸送特性でその興味深い表面状態を観測するにはバルク絶縁性の向上が必須であり、当時は $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ や Bi-Sb-Te-Se の四元系で報告され始めていた。しかし、バンドギャップが比較的大きく、また Se の S 置換によってディラック錐にギャップが開く等表面状態が興味深い性質を示す TlBiSe_2 は元素置換による組成制御が極端に難しく、 Bi_2Se_3 の元素置換で実現できるようなバルク絶縁性の向上は困難であることがわかっており、報告も全くなされていなかった。

また、トポロジカル絶縁体に対し、その超伝導版とも言うべき“トポロジカル超伝導体”の存在も提案されていた。トポロジカル超伝導体では超伝導ギャップがトポロジカル絶縁体におけるバンドギャップの役割を果たし、同様に表面状態（アンドレーエフ束縛状態）が期待され、マヨラナ粒子が現れる可能性も指摘されている。具体的には、代表者の所属していた研究室で、世界最高品質の単結晶を電気化学的手法で作製している $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 系がその候補物質として当時さかんに研究されていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、バルク物性を電気化学的手法により精密に制御し、トポロジカル絶縁体・超伝導体における興味深い表面状態を観測できるようにすることを目標とした。

トポロジカル絶縁体については、電気化学的手法により他の手法では困難であったバルク絶縁性の向上を目指した。これにより、興味深い表面状態の物性がマクロな測定で観測されることが期待された。

トポロジカル超伝導体については、(1) Bi_2Se_3 をはじめとする層状物質への電気化学的元素インターカレートによって既存の $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に加えて新しい超伝導体の発見

を目指すこと、(2) トポロジカル絶縁体 TlBiTe_2 はそのキャリアが p 型である場合に超伝導になるという報告があるため、電気化学的手法も駆使して超伝導化できるかを見極めること、の2点を期間内に行う計画であった。トポロジカル超伝導体は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ について可能性が明らかにされてきてはいたが、未だその決定的な証拠が出たわけではないため新たな候補物質の発見でさえ学術的な意義は小さくないという状況であった。

3. 研究の方法

本課題では電気化学的手法を使い、(1) トポロジカル絶縁体のバルク物性制御、(2) 新しいトポロジカル超伝導体候補物質の探索、の2つを中心として行った。前者については、過剰カチオンを電気化学的手法で取り除くことによりドーピングされているキャリアを極限まで減少させてバルク絶縁性を向上させることを目指した。後者については、 1 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に倣い、一連の層状トポロジカル絶縁体に様々な元素をインターカレートして超伝導化すること、 2 興味深い超伝導体である可能性があるが未確定要素の大きい TlBiTe_2 について電気化学を用いた組成制御で超伝導の再現の可能性を見極めることを目指した。

4. 研究成果

上記のうち、目覚ましい成果が出たのは新超伝導体 $\text{Cu}_x(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$ [以下 CPSBS] を発見したことである。この物質は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [以下 CBS] と似ていて、トポロジカル絶縁体の関連物質である $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$ [以下 PSBS] に Cu を電気化学的にインターカレートしたものである。PSBS はトポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 と通常の絶縁体である PbSe がそれぞれ構造を保ちながら積層した系で、組成式は $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ と書くことができる。この系は単位胞の中に Bi_2Se_3 と PbSe の界面を持ち、この界面にはトポロジカルな由来を持つ金属的な界面状態が現れることが実際に角度分解光電子分光で確かめられている。このような興味深い系で Cu を電気化学的にインターカレートすることにより新しい超伝導体を作製することができた。この CPSBS は超伝導転移温度こそ約 2.8 K と CBS の約 3.7 K に比べて低いものの、帯磁率・比熱で測定された超伝導体積分率は 100% 近くのものが得られ、 $50\text{-}60\%$ にとどまる CBS に比べて超伝導特性が良い。以後、この CPSBS もトポロジカル超伝導体の候補物質としてさかんに研究されることが期待される。

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9件)

1. K. Segawa, "Synthesis and Characterization of 3D Topological Insulators: a Case $TiBi(S_{1-x}Se_x)_2$ ", Science and Technology of Advanced Materials **16** 014405 (2015). 《査読あり》 DOI:10.1088/1468-6996/16/1/014405
2. K. Segawa, A.A. Taskin and Y. Ando, " $Pb_3Bi_{24}Se_{41}$: A new Member of the Homologous Series Forming Topological Insulator Heterostructures", J. Solid Stat. Chem. **221** 196-201 (2015). 《査読あり》 DOI:10.1088/1468-6996/16/1/014405
3. M. Novak, S. Sasaki, K. Segawa and Y. Ando, "Large linear magnetoresistance in the Dirac semimetal $TiBiSSe$ ", Phys. Rev. B **91** 041203 (2015). 《査読あり》 DOI:10.1103/PhysRevB.91.041203
4. K. Nakayama, H. Kimizuka, Y. Tanaka, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, S. Sasaki, K. Segawa and Y. Ando, "Observation of two-dimensional bulk electronic states in the superconducting topological insulator heterostructure $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_6$: Implications for unconventional superconductivity", Phys. Rev. B **92** 100508 (2015). 《査読あり》 DOI:10.1103/PhysRevB.92.100508
5. F. Yang, A.A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ohno, K. Matsumoto and Y. Ando, "Top gating of epitaxial $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ topological insulator thin films", Appl. Phys. Lett. **104** 161614 (2014). 《査読あり》 DOI: 10.1063/1.4873397
6. A.A. Taskin, F. Yang, S. Sasaki, K. Segawa and Y. Ando, "Topological surface transport in epitaxial $SnTe$ thin films grown on Bi_2Te_3 ", Phys. Rev. B **89** 121302 (2014). 《査読あり》 DOI:10.1103/PhysRevB.89.121302
7. L.J. Sandilands, A.A. Reijnders, M. Kriener, K. Segawa, S. Sasaki, Y. Ando and K.S. Burch, "Doping-dependent charge dynamics in $Cu_xBi_2Se_3$ ", Phys. Rev. B **90** 094503 (2014). 《査読あり》 DOI:10.1103/PhysRevB.90.094503
8. S. Sasaki, K. Segawa and Y. Ando, "Superconductor derived from a topological insulator heterostructure", Phys. Rev. B **90** 220504 (2014). 《査読あり》 DOI:10.1103/PhysRevB.90.220504
9. M. Novak, S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa and Y. Ando, "Unusual nature of fully gapped superconductivity in In -doped $SnTe$ ", Phys. Rev. B **88** 140502

(2013). 《査読あり》

DOI:10.1103/PhysRevB.88.140502

〔学会発表〕(計15件)

1. 瀬川耕司、トポロジカル絶縁体・超伝導体実験研究のこれまでの総括と課題、第8回東北大学研究会「金属錯体の固体物性最前線 - 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して - 」、2016年2月21日、東北大学(宮城県・仙台市)【招待講演】
2. 瀬川耕司、トポロジカル絶縁体実験研究のこれまでの総括と課題、日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会」平成27年度第5回研究会、2016年2月1日、理化学研究所(埼玉県・和光市)【招待講演】
3. 瀬川耕司、トポロジカル絶縁体・超伝導の実験状況と課題、第8回凝縮系理論研究会、2015年12月5日、京都大学基礎物理学研究所(京都府・京都市)【招待講演】
4. 瀬川耕司、カルコゲナイド系トポロジカル絶縁体の実験研究、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月12日、東海大学伊勢原キャンパス(神奈川県・伊勢原市)【招待講演】
5. Kouji SEGAWA, Experimental Research on Topological Insulators, International conference on topological quantum phenomena, 2014年12月20日、京都大学(京都府・京都市)【招待講演】
6. 瀬川耕司、トポロジカル絶縁体ベースの新超伝導体 $Cu_x(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_3m$ の単結晶作製、日本物理学会2014年秋季大会、2014年9月7日、中部大学(愛知県春日井市)
7. 瀬川耕司、Pb系ホモロガス相トポロジカル絶縁体における輸送特性(II)、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月28日、東海大学伊勢原キャンパス(神奈川県・伊勢原市)
8. 片山尚幸、トポロジカル超伝導体候補物質 $Cu_xBi_2Se_3$ における放射光X線構造解析、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月28日、徳島大学(徳島県・徳島市)
9. 鳥羽俊伸、Pb系ホモロガス相トポロジカル絶縁体新物質の探索、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月26日、徳島大学(徳島県・徳島市)
10. 瀬川耕司、トポロジカル絶縁体バルク単結晶における表面状態、日本磁気学会第191回研究会/第45回スピンエレクトロニクス専門研究会、2013年7月9日、中央大学駿河台記念館(東京都・千代田区)【招待講演】
11. 瀬川耕司、トポロジカル結晶絶縁体の実験研究、2013年度基研研究会「固体中におけるディラック電子系物理の新展開」、2013年6月21日、京都大学基礎物理学

- 研究所（京都府・京都市）【招待講演】
12. Kouji SEGAWA, Experimental study of three-dimensional topological insulators/superconductors, Experimental study of three-dimensional topological insulators/superconductors, 2013 年 5 月 9 日、バンクーバー（カナダ）【招待講演】
 13. 瀬川耕司, Pb 系ホモロガス相トポロジカル絶縁体における輸送特性、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 28 日、広島大学（広島県・東広島市）
 14. 瀬川耕司、トポロジカル絶縁体バルク単結晶におけるイオン液体を用いた表面ドーピング効果、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 19 日、横浜国立大学常盤台キャンパス（神奈川県・横浜市）
 15. Kouji SEGAWA, Experimental study of three-dimensional topological insulators/superconductors, APCTP Focus Program on Quantum Condensation (QC12)、2012 年 8 月 18 日、Pohang（韓国）【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