

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H01851

研究課題名（和文）ディラック半金属PdTe₂における圧力誘起トポロジカル相転移と超伝導特性研究課題名（英文）Study of pressure-induced topological transition and superconductivity in Type-II Dirac semimetal PdTe₂

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） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：Type-IIディラック半金属PdTe₂の超伝導性への圧力効果を物性と構造の両面から探索した。超伝導転移温度（T_c）は圧力1 GPaから6 GPaまで単調に減少し、理論予測された5 GPa前後でのトポロジカル相転移を示唆する変化はないことを示した。また、1 GPaでのT_c極大については、キャリア密度の圧力変化では説明できず、デバイ温度の圧力変化（格子の硬さ）に依存することを明らかにした。また、PdサイトをAuで置換したAuxPd_{1-x}Te₂超伝導体についても3つの組成で圧力効果を調べたところ、T_cの圧力依存性がPdTe₂と同様にデバイ温度に依存する可能性があることを示唆する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題研究の対象物質PdTe₂は非自明な表面状態と超伝導状態を併せもつ。その点がトポロジカル超伝導の候補物質として注目される所以であり、本物質の超伝導物性に関する知見は当該分野に対し有益な情報となり得る。また、高圧力の利用は超伝導物性研究の分野でも用いられているが、本研究においてもその有効性を示すことができた。また、申請者の特徴は特に構造的な観点も重視して物性の理解に努める点であり、本課題はその利点がよく表れた成果といえる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the effect of pressure on the superconductivity of the type-II Dirac semimetal PdTe₂ from the viewpoints of both physical properties and crystal structure. The pressure dependence of the superconducting transition temperature (T_c) decreases monotonically from 1 GPa to 6 GPa and has no change related to the theoretically predicted topological phase transition around 5 GPa. We also clarified that the T_c maximum at 1 GPa is not attributed to the pressure variation of carrier density but depends on that of the Debye temperature (lattice stiffness). We also investigated the pressure effect of AuxPd_{1-x}Te₂ superconductors, in which Pd sites are substituted with Au, for three compositions. Our results suggest that the pressure dependence of T_c depends on the Debye temperature, which is similar to PdTe₂.

研究分野：高圧固体物性

キーワード：超伝導物性 高圧物性

1. 研究開始当初の背景

遷移金属カルコゲナイド PdTe_2 は CdI_2 型の層状構造をもち、トポロジカルに非自明な表面状態を有するタイプ II 型ディラック半金属である。さらに本物質は、常圧で $T_c \sim 1.6 \text{ K}$ の超伝導転移を示すためにトポロジカル超伝導の候補物質として広く研究されていた。多くの報告の中で、超伝導への圧力効果を調べた理論研究では次の 2 つの予測がなされていた；i) 超伝導転移温度 (T_c) は単調に減少する、ii) タイプ II 型からタイプ I 型ディラック半金属へのトポロジカル相転移が圧力範囲 $4.7 \text{ GPa} \leq P \leq 6.1 \text{ GPa}$ で生じる (Xiao *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 075101, 2017)。この 2 つの予測を受けて、申請者らは PdTe_2 超伝導の高圧力実験を 8 GPa 付近まで行った。その結果、 T_c の圧力依存性は 0.91 GPa でひとつめの極大値 1.93 K を示し、続いて 4 GPa 付近で不連続的な上昇からふたつめの極大値 4.71 K を示した後、減少することが明らかとなった。このことから、i) については理論予測とは異なることが判明し、その理由を考察し検証する必要がある。一方、ii) については、別の理論研究においてディラック (ワイル) 半金属のタイプ I-II 型間トポロジカル相転移で T_c 極大を示す可能性が報告されており (Volovik, *Phys.-Usp.* **61**, 89, 2018)、観測された 4 GPa 付近での T_c 極大はまさにトポロジカル相転移を反映している可能性が期待された。さらに、申請者らが行った多重極限下の交流帯磁率測定では、バルク超伝導 (第一種超伝導体) に加えて表面由来の超伝導を見出したが、 PdTe_2 における表面超伝導の臨界磁場は標準理論に従わないことが明らかとなっていた。以上のように、 PdTe_2 の表面超伝導の性質および圧力誘起トポロジカル相転移と超伝導の関係性が特に未解明な疑問点として残っており、研究開始当初の課題として挙げられた。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は、次の 2 点である：

- (1) PdTe_2 における T_c の圧力依存性のメカニズムの解明と各超伝導相の特性評価を行い、理論予測されたトポロジカル相転移 (リフシツク転移) と超伝導の関係を検証する、
- (2) PdTe_2 で観測された標準理論に従わない表面超伝導のトポロジカル量子特性を高圧力下で実験的に検証する。

3. 研究の方法

項目 2 の (1) については、主に多重極限下での物性測定および室温高圧力下での放射光粉末 X 線回折による構造解析を実施した。物性測定では必要な温度領域や測定条件に応じて、高圧発生にはピストンシリンダーセルおよび改良型ブリッジマンアンビルセルを用い、ゼロ磁場冷却および磁場中冷却には Gifford-McMahon 型冷凍機、 ^3He 冷凍機、および Quantum Design 社物理特性測定装置 (PPMS) を利用した。放射光粉末 X 線回折には標準的なダイヤモンドアンビルセルを用い、測定は高エネルギー加速器研究機構放射光施設 Photon Factory で実施した。また、 PdTe_2 は層状の結晶構造をもつため、物質の本質的な性質を評価することを目指して物性測定および X 線回折ともに静水圧・準静水圧条件下で圧縮した。

項目 2 の (2) については、 PdTe_2 の表面超伝導がみせる異常な振る舞いの起源を明らかにするために、高圧力下で表面超伝導の特性を直接的に検証できることが望ましい。そこで、本研究では表面敏感な手法として「高圧力下のポイントコンタクト分光」の確立を目指して技術開発を行った。項目 1 の背景にも記した通り、研究開始当初は圧力誘起トポロジカル相転移に関連して超伝導性の評価が 3 GPa 以上の領域に及ぶと考えており、高圧発生セルとして 10 GPa 級の圧力発生が可能な改良型ブリッジマンアンビルセルを用いて開発に着手した。

4. 研究成果

本課題研究では以下の研究成果が得られた：

項目 2 の (1) については、結論から述べれば、当初の期待とは異なり、圧力 5 GPa 前後でトポロジカル相転移を示唆するような T_c の上昇は生じないと結論づけられた。申請者らは、最初に項目 1 で述べた 4 GPa 付近での不連続的な T_c 上昇と極大の再現性を確認した。しかし、結果として再現性は得られず、複数回にわたる同圧力域での測定から、 PdTe_2 の T_c は 1 GPa 以上で単調に減少することが本質的であると結論づけられた (図 1)。一方で、 4 GPa 付近で観られた T_c 上昇と極大は、構成元素の Te による圧力誘起超伝導であると推測された。Te は 4.5 GPa 付近で $T_c \sim 3.3 \text{ K}$ の圧力誘起超伝導を発現し、転移温度は 6 GPa 付近で $T_c \sim 4.4 \text{ K}$ の極大を示した後減少する (Berman, *et al.*, *Sov. Phys. Solid State* **14**, 2192, 1973)。この振る舞いが申請者らが当初観測した T_c の圧力依存性と非常によく似た振る舞いであることが判った。すなわち、試料内部の元素分布が不均質な領域があり、その部分を測定したと考えられる。また、測定結果を受けて、理論予測された圧力誘起トポロジカル相転移の検証には、フェルミ準位近傍にディラック点が位置するように調整された試料が必要であると考えられた。

次に、(1) におけるもう一つの課題—理論予測と異なる T_c の圧力依存性—の解釈について考察した。 T_c の圧力変化は、しばしばフェルミ面近傍の状態密度の変化と格子の硬化との関係性に基いて議論される。そのため、当初、申請者らは、電子状態の変化が T_c 極大の主な要因であ

ると推測し、低温高圧力下のホール効果測定からキャリア密度の圧力変化を調べた。しかし、温度 2 K におけるキャリア密度の圧力依存性は、圧力 2.1 GPa までに約 20% 程度ゆるやかに増加するのみであり、 T_c の変化に直結する特徴的な振る舞いは示さなかった。そこで、次に、 T_c の圧力依存性に寄与するもう一項目である格子の硬さに着目した。申請者らはブロッホ・グリュナイゼンの式を用いて電気抵抗率の温度依存性からデバイ温度 θ_D を見積もった。図 2 に示すように、 θ_D 値は低圧域では小さな変化しか示さず、1 GPa を超えると上昇し始めることが明らかとなった。さらに、申請者らは高圧力下 X 線回折から得た格子定数を用いて、ひずみ解析を行った。図 3 は解析結果であり、体積変化から算出されるオイラー歪 f_E (横軸) と f_E を用いて規格化された圧力 H_V (縦軸) との関係が示されている。図中に破線でガイドを示したが、 $f_E - H_V$ 関係の傾きが変化していることがわかる。傾きの変化は弾性率の変化を示している。本研究では圧力媒体を変えて 2 度測定を行い、試料 1 と 2 でそれぞれ $f_E \sim 0.006$ と 0.004 で極小を示した。この 2 点はそれぞれ実験圧力に換算すると、圧力 1.2 と 0.9 GPa に相当する。つまり、図 3 からも 1 GPa 付近における弾性率の変化、すなわち格子の硬さの変化を示唆する結果が得られた。一般的に圧力下では格子の硬化が T_c の低下の一因となっている。このことから定性的ではあるが、申請者らは 1 GPa で生じる格子の硬さの変化が T_c 極大を引き起こす主要な要因であると解釈した。

項目 2 の (2) における表面超伝導の評価に向けた表面敏感な測定法 (高圧力下のポイントコンタクト分光) の確立については、高圧実験特有の微小な試料と小さな試料空間を考慮してソフトコンタクトを採用し、さらに必要な圧力域を鑑みて 10 GPa 級改良型ブリッジマンアンビルセルへの適用を目指した。開発過程は、標準的な超伝導試料 (常圧試料) を用いての計測系の構築と高圧セルの試料室周辺部の最適化を並行して進めた。計測系の構築は研究期間内におおよそ完了することができたが、セル部品の最適化については安定した高圧発生にはまだ課題が残っている。高圧力実験では、荷重印加により試料室が変形するため、それに伴うコンタクト部の断絶を避ける工夫が必要だが、その点がまだ不十分である。そのため、本開発と表面超伝導の実験検証は研究期間が終了した後も引き続き取り組む計画である。

さらに、本研究では、PdTe₂ の超伝導性をより理解するために、PdTe₂ と同型の CdI₂ 型構造をもつ置換系物質にも注目した。PdTe₂ 系物質では、Cu や Au, Pt が添加された試料が報告されており、中でも Au が Pd サイトを置換した Au_xPd_{1-x}Te₂ では 4 K を超える T_c ($x = 0.40$ のとき $T_c^{\max} = 4.65$ K) が報告されていた (Kudo *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 140505(R), 2016)。しかし、超伝導性の詳細や圧力効果には未解明の点があり、Au_xPd_{1-x}Te₂ を本研究計画の対象物質として加え、3 つの組成 ($x = 0.15, 0.25, 0.35$) について多重極限下で物性測定を行った。直流磁化および比熱測定からは Au 置換により第二種超伝導体に遷移したことが明らかとなった。また、電気抵抗測定から得た T_c の圧力依存性では、母物質に比べると顕著ではないが、 $x = 0.35, 0.25$ でわずかに極大を示すことが判った。 T_c の圧力依存性が PdTe₂ と同様に解釈できるか否かは議論が必要だが、 θ_D の圧力変化は各組成ともに T_c の変化に対応する振る舞いを示した。

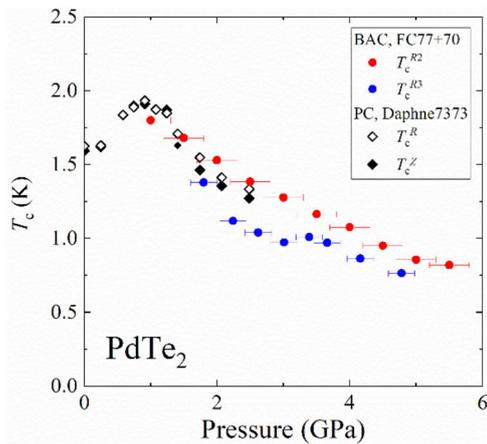


図 1 : PdTe₂ における超伝導転移温度 T_c の圧力依存性

図中の BAC と PC はそれぞれ改良型ブリッジマンアンビルセルとピストンシリンダーセル、および FC77+70 と Daphne7373 は圧力媒体のプロリナート混合液とダフネオイルを指す

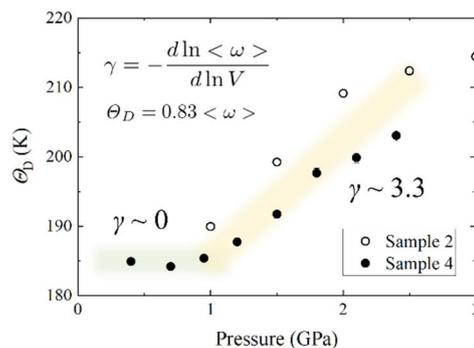


図 2 : PdTe₂ におけるデバイ温度 θ_D の圧力依存性

図中の γ はグリュナイゼンパラメータを指す

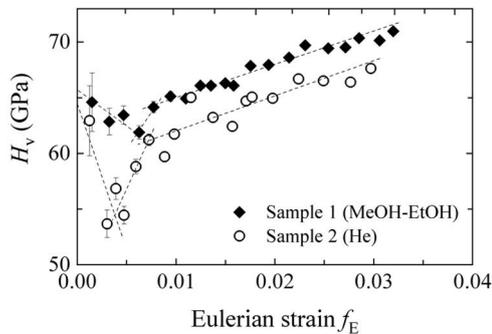


図 3 : PdTe₂ におけるひずみ解析
 $f_E = [(V_0/V)^{2/3} - 1]/2$, $H_V = P/[3f_E(1+2f_E)^{5/2}]$

図中の MeOH-EtOH と He はそれぞれ圧力媒体のメタノール・エタノール混合液とヘリウム流体を指す

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Furue Yusaku, Fujino Tadachika, Salis Marc V., Leng Huaqian, Ishikawa Fumihiro, Naka Takashi, Nakano Satoshi, Huang Yingkai, de Visser Anne, Ohmura Ayako	4. 巻 104
2. 論文標題 Superconducting and structural properties of the type-I superconductor PdTe ₂ under high pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 144510
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.104.144510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Naka T., Nakane T., Ishii S., Nakayama M., Ohmura A., Ishikawa F., de Visser A., Abe H., Uchikoshi T.	4. 巻 103
2. 論文標題 Cluster glass transition and relaxation in the random spinel CoGa ₂ O ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 224408
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.103.224408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 OHMURA Ayako	4. 巻 30
2. 論文標題 Study of Topological Quantum Materials under High-Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Review of High Pressure Science and Technology	6. 最初と最後の頁 281 ~ 289
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4131/jshpreview.30.281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yamaoka Hitoshi, Ohmura Ayako, Furue Yusaku, Tsujii Naohito, Ishii Hirofumi, Hiraoka Nozomu	4. 巻 90
2. 論文標題 Direct Observation of Pressure-induced Yb Valence Transition in YbInCu ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124801
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/jpsj.90.124801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakayama Atsuko, Isurugi Yuya, Serizawa Yuya, Nakano Satoshi, Ohmura Ayako, Ishikawa Fumihiro	4. 巻 91
2. 論文標題 Phase Transition in Fluid Hydrogen at Room Temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 93601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.91.093601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaoka Hitoshi, Yamanaka Shunsuke, Ohmura Ayako, Tsujii Naohito, Valenta Jaroslav, Furue Yusaku, Sato Hitoshi, Ishii Hirofumi, Hiraoka Nozomu, Michioka Chishiro, Ueda Hiroaki, Yoshimura Kazuyoshi	4. 巻 91
2. 論文標題 Valence Transitions in Yb _{1+x} In _{1-x} Cu ₄ Studied by High-resolution X-ray Absorption Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.91.124701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Ayako Ohmura, Huaqian Leng, Luong Ngoc Anh, Fumihiro Ishikawa, Takashi Naka, YingKai Huang, Anne de Visser
2. 発表標題 Pressure effect on superconductivity in the Dirac semimetal PdTe
3. 学会等名 10th Asian Conference on High Pressure Research (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayako Ohmura
2. 発表標題 Pressure-induced phase transitions in bismuth layered alloys
3. 学会等名 Thermec2020 (postponed to 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大村彩子, 古江優作, 田中恭平, 藤野唯親, Marc V. Salis, Huaqian Leng, 石川文洋, 名嘉節, 中野智志, YingKai Huang, Anne de Visser
2. 発表標題 ディラック半金属 PdTe ₂ の超伝導と構造への圧力効果
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古江優作, 田中恭平, 大村彩子, Marc V. Salis, Huaqian Leng, 石川文洋, 名嘉節, 中野智志, YingKai Huang, Anne de Visser
2. 発表標題 ディラック半金属 PdTe ₂ における超伝導転移温度の圧力依存性
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayako Ohmura, Yusaku Furue, Tadachika Fujino, Kyohei Tanaka, Marc V. Salis, Huaqian Leng, Fumihiro Ishikawa, Takashi Naka, Satoshi Nakano, Yingkai Huang, and Anne de Visser
2. 発表標題 Structural and superconducting properties of PdTe ₂ under high pressure
3. 学会等名 SCES2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中恭平, 名嘉節, 石川文洋, 中根茂行, 今井基晴, Anne de Visser, 大村彩子
2. 発表標題 AuドーピングPdTe ₂ における超伝導転移の圧力依存性
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayako Ohmura, Hitoshi Yamaoka, Naohito Tsujii, Yusaku Furue, Hirofumi Ishii, Liao Yen-Fa, Nozomu Hiraoka
2. 発表標題 Pressure-induced Yb-valence change in YbInCu4-Based Compounds
3. 学会等名 第63回高圧討論会（学会内国際シンポジウム）（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kyohei Tanaka, Tomoyasu Yanagi, Keita Hashimoto, Takashi Naka, Fumihiro Ishikawa, Takayuki Nakane, Motoharu Imai, Satoshi Nakano, Anne de Visser, Ayako Ohmura
2. 発表標題 The effect of pressure on superconductivity in PdTe2 and AuxPd1-xTe2
3. 学会等名 The 28th AIRAPT（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大村彩子, 田中恭平, 柳友康, 橋本慶太, 名嘉節, 石川文洋, 中根茂行, 今井基晴, 中野智志, Anne de Visser
2. 発表標題 AuxPd1-xTe2超伝導体への圧力効果
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本高圧力学会(監修): 分担執筆	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 500
3. 書名 高圧力の科学・技術事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	名嘉 節 (Naka Takashi) (30344089)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員 (82108)	
研究分担者	石川 文洋 (Ishikawa Fumihiro) (50377181)	新潟大学・自然科学系・准教授 (13101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
オランダ	The University of Amsterdam		