

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月11日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740229

研究課題名（和文） 両極ドーピング可能な高温超伝導銅酸化物によるモット絶縁体近傍と電子ドーピング域の物性研究

研究課題名（英文） Study on physical properties of Mott-insulating and electron-doped state of ambipolar high-T<sub>c</sub> cuprates

研究代表者

瀬川 耕司（SEGAWA KOUJI）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：20371297

研究成果の概要（和文）：高温超伝導銅酸化物系で初めて発見された、正負どちらの符号のキャリアもドーピング可能な”両極ドーピング系”の新たな物質として Nd を含む系を作製し、キャリアを極限まで減らした状態と電子ドーピング系の詳細な物性を研究することを本研究では狙いとした。しかし Nd 系の単結晶作製には成功したもの、Nd を使用した系では両極ドーピング化は実現できなかった。

研究成果の概要（英文）：The aim of the present project is studying the physical properties of an insulating state and an electron-doped state in a new candidate of an ambipolar cuprate using Nd. I have succeeded in making single crystals of the system, but unfortunately ambipolar doping was not realized.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、結晶成長、モット絶縁体

## 1. 研究開始当初の背景

高温超伝導体はキャリアの符号によって2種類に分類される。一つはキャリアの符号が正（p型）であるホールドーピング系、もう一つは負（n型）である電子ドーピング系である。研究代表者は2006年、ホールドーピング系であるイットリウム系（YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>、以下 Y 系）高温超伝導体の Ba 元素を La で置換することと精密な酸素量制御を併用することにより、n型キャリアをドーピングできることを発見した。意外なことに、高温超伝導体の系で結晶構造を定性的に変えてしまうことなしにキャリアの符号

を変化させることができる物質は現在に至るまでこの Ba を La 置換した Y 系 [Y<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>、以下 YLBLCO 系] 以外には発見されていない。

この YLBLCO 系では Ba の 13% を La で置換した組成の場合、7% の p 型キャリアを持つホールドーピング組成（25 K で超伝導転移を示す）から、キャリアが消失する絶縁体組成を経て約 2% の n 型キャリアを持つ電子ドーピング組成まで酸素量制御のみで連続的に正負のキャリアの濃度を変化させることができる。しかしこの系はイットリウムを用いたフラックス法により作製されるため、Ba

だけでなく Y サイトも La によって置換されてしまい、結晶系に乱れが入ってしまうことが避けられないという欠点があった。そのため、この YLBLCO 系で電子的キャリアの濃度を増やすことができても結晶の乱れの強さにより、超伝導化やさらなる物性の解明は困難であると考えられる状況であった。

過去に研究代表者は希土類として Y を使わない  $\text{La}(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  という系の作製を試みて成功させたが、酸素量の制御が全くできないことがわかった。希土類サイトの元素、この場合は La のイオン半径が大き過ぎたことが酸素量の制御ができない原因であると考えられる。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、希土類サイトに Nd を用いて  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  用 (NBNC O 系) という化合物の単結晶を作製することにより、新しい両極ドープ銅酸化物系を得ること、電子ドープ系の物性を詳細に調べ、あわよくば電子ドープ域での超伝導化を狙うことを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) フローティングゾーン法による単結晶作製

Y 系やその関連系の作成をフローティングゾーン法で行った例はほとんどないが、①組成の制御ができる、②るつぼを使わないため不純物の混入が避けられる、③大きなサイズの単結晶が得られる可能性がある、という利点がある。そのため、NBNC O 系の結晶作製をフローティングゾーン法で試みた。

### (2) フラックス法による単結晶作製

Y 系の単結晶はフラックス法によって作製するのが一般的である。ただし Y 系と違って NBNC O 系についてはイットリアるつぼは Y の混入が避けられないために使用できず、また  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  るつぼも入手が困難である。そこで高価ではあるがジルコン酸バリウム  $\text{BaZrO}_3$  のるつぼを使用して単結晶の作製を試みた。

### (3) 電気化学法による酸素量制御

作製した単結晶について、本研究では極限まで酸素量を減らす必要がある。研究代表者は酸素量を精密に制御したアルゴン-酸素混合ガスを作成して試料のアニールを行う装置をすでに開発しており、酸素量を減らすことに使用するが、限界の酸素量では試料が分

解してしまうことが予想される。その場合にそなえて電気化学的に酸素量を減らす手法も準備した。

## 4. 研究成果

### (1) フローティングゾーン法による NBNC O 系単結晶の作製

NBNC O 系は調和溶融が全く期待できないため、正確にはフローティングゾーン法ではなく、浮遊帯域フローティングゾーン法 (TSFZ 法) にて成長を行う。溶剤として  $\text{CuO}$  を用い、雰囲気を変えて成長条件を探った。そのうち、酸素 10%濃度の際に融液を維持して成長を行うことができ、単結晶が得られたが、粉末 X 線回折による解析の結果、得られた組成は  $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$  であることがわかった。残念ながら、目的組成はフローティングゾーン法によっては得られなかったことになる。

### (2) フラックス法による NBNC O 系単結晶の作製とアニール

フラックス法による結晶成長は、原料組成をモル比で  $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu} = 3:27:70$  とした場合に成功させることができた。ここで、 $\text{Nd}:\text{Ba}$  が 1:9 であるのは、YLBLC O 系の際の  $\text{La}:\text{Ba}$  の比と同じにしたのが理由である。

NBNC O 系であることは粉末 X 線によって確認した。その後、酸素量を極限まで減らすアニールを試みたが、酸素 20 ppm で  $820^\circ\text{C}$  の条件で結晶が溶融/分解してしまった。この条件は YLBLC O 系では限界にほど遠く、厳しい条件のアニールにはこの系の単結晶が耐えられないことが示唆された。

### (3) 電気化学的酸素量制御のセットアップと派生した成果

アニールによる酸素量制御が困難である可能性が高いことがわかったので、電気化学的に酸素量を減少させることを目指して手製の装置を組んでセットアップを行った。

しかしこの時、トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に銅をインターカレートした系において興味深い超伝導が見出されたことが報告されており、加えてその系で電気化学的手法による作製の報告がまだなかったことから、組み上げた装置のテストケースとして作製を試みた。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  単結晶に電気化学的に銅をインターカレートすることには成功したが、試料はそのままでは超伝導を示さなかった。しかしその後、アニールすることにより試料が超伝導を示すことがわかり、さらには超伝導転移

に伴う比熱の飛びを観測するなど顕著な成果を得ることができた。

#### 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5件)

- ① S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato and Y. Ando, "Topological Superconductivity in  $Cu_xBi_2Se_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 217001. 【査読有り】
- ② M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, S. Wada, S. Kuwabata and Y. Ando, "Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of  $Cu_xBi_2Se_3$ ", *Phys. Rev. B* **84** (2011) 054513. 【査読有り】
- ③ M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki and Y. Ando, "Bulk Superconducting Phase with a Full Energy Gap in the Doped Topological Insulator  $Cu_xBi_2Se_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 127004. 【査読有り】
- ④ K. Segawa, M. Kofu, S-H. Lee, I. Tsukada, H. Hiraka, M. Fujita, S. Chang, K. Yamada and Y. Ando, "Zero-Doping State and Electron-Hole Asymmetry in an Ambipolar Cuprate", *Nature Physics* **6** (2010) 579-583. 【査読有り】
- ⑤ M. Ikeda, M. Takizawa, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Segawa and Y. Ando, "Chemical Potential Jump between the Hole-Doped and Electron-Doped Sides of Ambipolar High-Tc Cuprate Superconductors", *Phys. Rev. B* **82** (2010) 020503(R). 【査読有り】

[学会発表] (計15件)

- ① 岩瀬文達, 鄭国慶, Y.S. Hor, M. Kriener, 瀬川耕司, Z. Ren, 安藤陽一, トポロジカル超伝導体 $Cu_xBi_2Se_3$ の低温電子状態, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月26日, 関西学院大学(兵庫県).
- ② 瀬川耕司, 南達哉, 江藤数馬, 佐々木聡, 安藤陽一, トポロジカル量子相転移を示す物質  $TlBi(SexS_{1-x})_2$  の試料作製と輸送特性, 日本物理学会第67回年次大会, 2012

年3月25日, 関西学院大学(兵庫県).

- ③ K. Segawa, Synthesis and Characterization of New Topological Insulators, APS March Meeting 2012, 2012年2月28日, Boston convention center(Boston, USA). (招待講演)
- ④ Kouji Segawa, M. Kriener, Zhi Ren, S. Sasaki and Yoichi Ando, Physical properties of bulk-superconducting  $Cu_xBi_2Se_3$ , The FIRST-QS2C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 2011年12月13日, ANAインターコンチネンタル万座ビーチリゾート(沖縄県).
- ⑤ K. Segawa, Physical properties of bulk-superconducting  $Cu_xBi_2Se_3$ , International Workshop for Young Researchers on Topological Quantum Phenomena in Condensed Matter with Broken Symmetries, 2011年11月2日, ホテルラフォーレ琵琶湖(滋賀県). (招待講演)
- ⑥ K. Segawa, Physical properties of bulk-superconducting  $Cu_xBi_2Se_3$ , 24th International Conference on Superconductivity (ISS2011), 2011年10月25日, タワーホール船堀(東京都). (招待講演)
- ⑦ 岩瀬文達, 李政, 鄭国慶, M. Kriener, 瀬川耕司, Z. Ren, 安藤陽一, トポロジカル超伝導体 $Cu_xBi_2Se_3$ における常伝導状態: Cu, Bi, Se-NMR, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月23日, 富山大学(富山県).

- ⑧ 佐々木聡, M. Kriener, 和田祥平, 瀬川耕司, 安藤陽一,  $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ のトンネル分光実験, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月23日, 富山大学 (富山県)
- ⑨ 瀬川耕司, M. Kriener, 和田祥平, 佐々木聡, Z. Ren, 安藤陽一, トポロジカル絶縁体を舞台とした超伝導物質の輸送特性, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月23日, 富山大学 (富山県)
- ⑩ 和田祥平, M. Kriener, Z. Ren, 瀬川耕司, 安藤陽一, トポロジカル絶縁体を舞台とした超伝導物質 $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ の電気化学的インターカレーションによる合成, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月21日, 富山大学 (富山県)
- ⑪ Kouji Segawa, M. Kriener, Zhi Ren, S. Sasaki and Yoichi Ando, Physical properties of bulk-superconducting  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), 2011年8月12日, 北京コンベンションセンター (中国) .
- ⑫ Kouji Segawa, M. Kriener, Zhi Ren, S. Sasaki and Yoichi Ando, Physical properties of bulk-superconducting  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , Gordon Research Conference on Superconductivity, 2011年6月8日, Waterville valley resort, (米国) .
- ⑬ 瀬川耕司, M. Kriener, Z. Ren, 佐々木聡, 安藤陽一, トポロジカル絶縁体を舞台とした超伝導体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の輸送特性, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月28日, 新潟大学 (新潟県) [中止だが概要集発行].
- ⑭ 植村渉, 出田真一郎, 西一郎, 吉田鉄平, 藤森淳, 久保田正人, 小野寛太, 瀬川耕司, 安藤陽一, 両極ドーブ系  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の角度分解光

電子分光, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟大学 (新潟県) [中止だが概要集発行].

- ⑮ 瀬川耕司, 江藤数馬, 安藤陽一, トポロジカル絶縁体候補物質タリウム系三元カルコゲナイド単結晶の輸送特性, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月24日, 大阪府立大学 (大阪府) .

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

瀬川 耕司 (SEGAWA KOUJI)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号: 20371297

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし