

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

テトラジマイト型Bi系トポロジカル絶縁体単結晶の
輸送特性と超伝導に関する研究

鈴木 悠介

物性・分子工学専攻

目次

第 1 章	序論	5
1.1	トポロジカル絶縁体の歴史	5
1.2	トポロジーによる分類	6
1.3	トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 のバンド構造	7
1.4	トポロジカル絶縁体と超伝導	8
1.5	ドーピングされたトポロジカル絶縁体で発現する超伝導	9
1.6	トポロジカル絶縁体/超伝導体の接合で発現する超伝導	11
1.7	研究目的	12
第 2 章	物性測定の基本原理	13
第 3 章	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の輸送特性および結晶構造解析と超伝導	19
3.1	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造と電気輸送特性	19
3.1.1	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のインターカレーションモデル	19
3.1.2	実験方法	21
3.1.3	結晶育成と XRD	21
3.1.4	磁化測定と超伝導	25
3.1.5	Hall 効果測定と磁気抵抗測定	26
3.1.6	放射光 XRD 測定と Rietveld 解析	29
3.1.7	考察	32
3.2	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の磁気抵抗の角度変化測定	33
3.2.1	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Fermi 面の形状	33
3.2.2	実験方法	34
3.2.3	組成分析	35
3.2.4	磁気抵抗測定	35
3.2.5	Fermi 面の異方性の解析	37
3.2.6	考察	40
3.3	多結晶 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の合成	42
3.3.1	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の育成条件	42
3.3.2	実験方法	42
3.3.3	焼結体試料の物性測定結果	42
3.3.4	考察	45
3.4	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のまとめ	50
第 4 章	トポロジカル絶縁体 BiSbTeSe_2 の単結晶育成	51
4.1	バルク絶縁性の高いトポロジカル絶縁体試料の育成	51
4.2	実験方法	52

4.3	示差熱分析法 (DTA 法)	53
4.4	結晶育成と評価	55
4.5	中性子回折	57
4.6	STM	57
4.7	考察	61
第 5 章	総括	62
	謝辞	64
	参考文献	65

学術論文から転載した図は、出版社から公式に著作権を得て載せてあります。また、本論文
中の文章に他の文献からの転載箇所がないことは剽窃チェック用のコンピュータソフトウェ
アによっても証明されています。

第1章 序論

1.1 トポロジカル絶縁体の歴史

トポロジカル絶縁体は、トポロジーという数学的手法によって現実の物質を新たに分類し直すことで、これまで認識されていなかった新しいタイプの金属と絶縁体の特徴を合わせ持つような物質相として登場した新物質である。本節では、トポロジカル絶縁体の歴史として、まずは前半で物性物理学における分類方法の転換について述べる。後半では実際に行われてきたトポロジカル絶縁体の主要な研究についてまとめる。

物性物理学の分野では、物理現象を観測し、それらを分類することで物性の理解を深めてきた。このような原則に立ち返るならば、物理現象の分類方法自体を変えることは、我々の物性の捉え方を大きく転換させる要因とみなせる。現代の物性物理学において、多くの物性は、対称性の自発的破れの概念によって相ごとに分類されてきた。これを相転移論と呼ぶ。例えば、物質の三態は対称性の破れによって定義されている。物質はその温度を変えることによって、固相、液相、気相へと状態を変えていく。これらの相は原子の並進対称性によって区別される。すなわち、気相では3次元すべての方向に対して原子は対称に存在しているのに対し、固相では原子同士がある秩序のもとに配列しているために空間内における並進操作への対称性は破れている。他にも、磁性はスピンの回転対称性によって分類されてきたし、超伝導現象も波動関数のゲージ対称性によって分類される相である。このように、現代における物性物理学は物質の存在を相として分類し、その性質を理解することが研究であるとして捉えられてきた。しかし、1980年になり、対称性の破れによって分類できない現象が発見された。Max-Planck 研究所の von Klitzing らは、特殊な条件下では2次元電子系の Hall 伝導率がとびとびの値を取るという、量子 Hall 効果と呼ばれる現象を見出した。量子 Hall 状態においては、Hall 伝導度が一定となる磁場領域で縦抵抗はゼロ抵抗状態となるが、次の量子 Hall 準位に移る間の状態では有限の抵抗状態を示す。これらふたつの状態は明らかに別の状態であり、量子 Hall 状態は通常の電子状態とは区別して分類されるべき現象として捉えられていたが、量子 Hall 状態ではどの物理量も秩序を持っておらず、対称性の破れという概念では分類し取り扱うことができない。そこで導入された対称性の破れに変わる新たな分類方法が、トポロジーによる分類である。トポロジーによる分類では、対称性の破れによる分類とは異なり、秩序変数を定義しない。トポロジーの基本的な考え方は、ひとつの対象ごとに捉えるのではなく、対象全体に共通する特徴を捉える、というところにある。量子 Hall 効果の例で言えば、量子 Hall 相の特徴を理解するために、ひとつの量子 Hall 準位のもつ性質を捉えるのではなく、複数存在する量子 Hall 相全体に共通する性質として量子化された Hall 伝導度 $\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h}\nu$ を見出した点にトポロジーの考え方を見ることができる。このように、局所的な物理量がどんな対称性も破らないような量子現象に対し、秩序変数の代わりに対象全体に共通する特徴的な変数を定義することで、対称性の破れでは捉えられない自然現象を分類し相として定義することが可能となった。これがトポロジーによる分類である。ここで、対象全体に共通する特徴的な変数のこ

とをトポロジカル不変量と呼び、トポロジーによる分類では、トポロジカル不変量が分類する際の指標となる。このようなトポロジーの概念を用いた新たな分類方法によって、これまでは相として個別に定義できなかった物性を新たな視点から個別に分類して、従来とは異なる新たな相として理解することが可能となった。

ここからは具体的に、トポロジカル絶縁体に繋がる先行研究をまとめる。量子 Hall 状態が、トポロジーによって分類されたことによって、量子 Hall 状態の理解は進み、量子 Hall 効果を実現する別の物理系を探索する研究が始まった。1980 年の von Klitzing らによる量子 Hall 効果の発見に続き、1982 年に Thouless らは量子 Hall 伝導度が Chern 数 (TKNN 数) と呼ばれるトポロジカル不変量で与えられることを示した。つまり、量子 Hall 系の Hall 伝導度 σ_{xy} は $\frac{e^2}{h}$ で量子化され、Chern 数 ν の整数倍で表される ($\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h}\nu$) ことが明らかとなった。

1992 年には Zhang によって相互作用のある系では位相的場の理論で量子 Hall 状態のトポロジカルな性質が説明できることが示された [1]。この時点では、絶縁体のトポロジカルな性質は、時間反転対称性の破れと系の二次元性によって現れると考えられていた。しかし、2001 年に同じく Zhang により、時間反転対称なトポロジカル絶縁体のモデルが示され、Zhang は Murakami、Nagaosa らと共にスピン-軌道相互作用が本質的であることを見出した [2]。ペンシルバニア大学の Kane と Mele は 2 次元の時間反転対称な絶縁体のトポジカルなバンド理論を導入し、絶縁体がトポロジカルに自明および非自明の 2 種類に分類できることを示し、 Z_2 トポロジカル絶縁体の存在を予言した [3]。それに続いて 2006 年には Bernevig と Hughes、Zhang はトポロジカル絶縁体となる物質を探索する一般的な理論を提案し、水銀-テルル量子井戸で量子スピン Hall 効果が起こることを予言した [4]。2007 年にはビュルツブルク大学の Molenkamp らによって水銀-テルル量子井戸での量子スピン Hall 効果は実験的にも観測された [5]。さらに続く 2008 年には 3 次元物質でトポロジカル絶縁体が存在することが表面バンド状態の観測により実証された [6]。量子スピン Hall 状態は、前述の量子 Hall 状態ともトポロジカルに異なり、金属でも絶縁体でもない新しい状態が存在するため、以後「トポロジカル絶縁体」と呼ばれるようになった。

1.2 トポロジーによる分類

前節のように、量子 Hall 効果や、トポロジカル絶縁体といった新たなトポロジカル相が実験的に確認されたことで、これらを統一的な枠組みで捉えようという分類法が議論されるようになった。例えば、Schnyder らは、点群の対称性を利用して、バルク中のエネルギーギャップを有する励起状態で生じるトポロジカル相すべてを分類する一般理論を提案した [7, 8]。彼らの分類理論ではまず、系を時間反転対称性、粒子正孔対称性、カイラル対称性によって 10 種類の異なる対称性を持つクラスに分類している。次に、それぞれのクラスに対してある空間次元のもとでトポロジカル相が存在するか否か、さらに存在するのであればどのようなトポロジカル不変量で特徴付けられるかを調べ、周期表としてまとめている。トポロジカル相に一般的な性質は、物質の表面およびエッジにトポロジカル不変量に対応する束縛状態が存在することである。トポロジカル相として生じる表面束縛状態は、トポロジカル不変量によってのみ存在が決まり、乱れの影響を受けず、アンダーソン局在しない電子状態になることが理論的に知られている。Schnyder らの論文 [7] では、表面状態がアンダーソン局在しない条件を調べることで周期表を導出している。この周期表上でトポロジカル相の存在が示された対称性・次元を持つ系では、そのエッジおよび表面にそうした

特殊な束縛状態が現れることが期待されている。このように、バンド絶縁体のバンド構造をトポロジーを用いて分類することで、バンドギャップを埋める表面伝導状態の中からトポロジカル相を見出すことができた。Schnyder らの周期表に取り入れられている対称性の分類は、Altland と Zirnbauer によって超伝導体のランダム行列理論の研究で完成されたものである [9]。よって、バルク中のエネルギーギャップを有する励起状態として、フルギャップ超伝導体中における準粒子励起状態も含めて取り扱うことができる。すなわち、超伝導体の超伝導ギャップ関数をトポロジーを用いて分類することで、超伝導ギャップを埋める表面束縛状態の中からトポロジカル相を見出すことができる。トポロジカル相が存在するような超伝導体のことを特にトポロジカル超伝導体と呼ぶ。ここで、超伝導ギャップは、電子が Cooper 対を形成することによって得をする分のエネルギーに対応しており、超伝導ギャップが開くことは、電子が Cooper 対を作る方が安定であることを意味している。従って、超伝導ギャップを埋める状態とは、Cooper 対が壊れて 1 電子になった状態とみなせる。これを準粒子励起状態と呼ぶ。バルクの超伝導ギャップ関数のタイプによっては、その表面に準粒子励起状態が自発的に生じることは既に実験的にも知られており、これを Andreev 束縛状態と呼ぶ。従来の枠組みの中において Andreev 束縛状態は、超伝導ギャップ関数のタイプごとにそれぞれ個別に理解されてきたが、トポロジーによって新たに超伝導体を分類したことによって、その性質の統一的な理解が進んでいる。こうしたトポロジーによる超伝導の分類方法自体も盛んに研究が進められており、例えばバルクの超伝導ギャップがフルギャップでない場合にも適応できる分類理論も報告されている [10]。このように超伝導体をトポロジーによる分類で捉え直したことによって、新たなトポロジカル超伝導体の存在も理論的に予言されている。例えば、 $^3\text{He B}$ 相における超流動は、整数値トポロジカル不変量によって定義されるトポロジカル超流動であることが周期表から予言され、実験的にも横波音響インピーダンスの測定から Andreev 束縛状態の存在が確かめられた [11]。本実験で主に取り扱う $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ も、トポロジカル超伝導体の候補と考えられている [12]。しかし、トポロジカル超伝導体の完全な理解のためには、実際の実験結果が必要である。周期表が予言するトポロジカル超伝導体の中には、例えば 3 次元トポロジカルシングレット超伝導体など、未だ未発見の超伝導体も含まれている [13]。以上のような背景から、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ をはじめとした新奇トポロジカル超伝導体の良質な試料を得ることは、超伝導の更なる理解のためにも重要な鍵を握っていると考えられている。

1.3 トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 のバンド構造

トポロジカル絶縁体の表面状態が存在するためには、バンド絶縁体において、価電子帯と伝導体のバンドが反転していることが必要条件となる。バンド絶縁体のトポロジーによる分類とは、どのような状況でバンド反転が起こっているかを判定することにおよそ対応する。例えば Bi_2Se_3 は、 Γ 点に 1 つだけ Fermi 面を持つ理想的なトポロジカル絶縁体であり、次のようにバンド反転が起こっている。Bi 原子の電子配置は、 $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ であり、Se 原子の電子配置は、 $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$ である。 Bi_2Se_3 がイオン結晶であるとすれば、 Bi^{3+} と Se^{2-} がイオン結合することによって結晶構造を構成していると考えられる。このとき結合に大きく寄与するのは Bi の $6p$ 軌道と Se の $4p$ 軌道となる。これらの結合によって Bi_2Se_3 は安定な結晶構造を作る。Bi 原子および Se 原子それぞれが真空中にあるとき、Bi の $6p$ 軌道の電子のエネルギーは、Se の $4p$ 軌道の電子のエネルギーよりも高い状態にある。しかし、 Bi_2Se_3 の結晶中においては、化学結合や結晶場、スピン軌道相互作用によっ

て、電子軌道のエネルギー準位は大きな影響を受ける。これによって、Biの6*p*軌道の最低エネルギー準位が、Seの4*p*軌道の最高エネルギー準位よりも低くなってしまふ状態になることが、バンド計算によって確かめられている。図1.1(a)は、スピン軌道相互を取り入れたバンド計算により求められた、Bi₂Se₃の局所状態密度のエネルギー分散関係の図である[14]。このようなバンドの反転が起きたことにより、結晶中の電子準位と、真空中の電子準位とは、価電子帯と伝導帯となる電子軌道が不連続になってしまう。こうした不連続性を埋めるために、結晶と真空との境界である表面には、バンドギャップが一度閉じるような表面状態が生じることになる。図1.1(a)でも示されているように、価電子帯と伝導帯とを繋ぎ、バンドギャップを埋めるような電子状態がΓ点に存在する。この電子状態は表面状態として存在し、線形の分散関係を持つ。これがトポロジカル絶縁体に固有の表面状態に対応し、Dirac コーンと呼ばれている。図1.1(b)は、XiaらのARPES測定によって実験的に観測されたBi₂Se₃のバンド構造である[15]。Γ点にDirac コーンと見られる線形分散が観測されている。

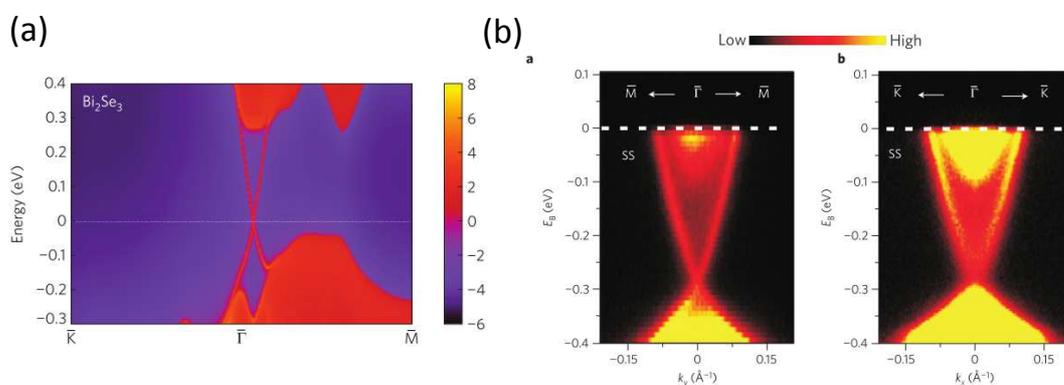


図 1.1: (a) スピン軌道相互を取り入れたバンド計算により求められた、Bi₂Se₃の局所状態密度のエネルギー分散関係[14]。(b) Bi₂Se₃のARPES測定結果[15]。図はそれぞれ、Γ M方向のバンド構造と、Γ K方向のバンド構造を示したものの。

1.4 トポロジカル絶縁体と超伝導

トポロジカル絶縁体とは、3次元のバルク状態は絶縁体であり、その表面にのみ特殊な金属状態の現れる物質のことである。この表面状態の電子は通常の金属表面の電子とは異なり、運動量にほぼ比例した分散関係を持つDirac電子として振る舞うと考えられている。さらにこの表面状態はヘリカルスピン状態とも呼ばれ、スピンの向きが電流の向きによって固定された「スピン偏極状態」をとることから、通常の物質とは区別される新たな量子相として注目されている。トポロジカル絶縁体の持つこの特殊な表面状態は、電子スピン流のもつ時間反転対称性により保証される量子状態であり、新しい量子現象として興味深いだけでなく革新的な電子デバイス応用の核となる可能性を秘めている。これまでの研究で、角度分解光電子分光や走査型トンネル顕微鏡などを用いた実験により、その表面状態の存在は確かめられつつある。

代表的なトポロジカル絶縁体試料として、Bi₂Se₃が知られている。Bi₂Se₃は理想的には

Γ 点にのみ Dirac コーンがひとつ存在するシンプルなバンド構造を持つ層状化合物である。 Bi_2Se_3 の結晶構造を図 1.2 に示す。この物質は Se-Bi-Se-Bi-Se の 5 層を単位層 (quintuple layer) として c 軸方向に積層したテトラジマイト型の構造を持つ。 Bi_2Te_3 や Sb_2Te_3 など、現在までに発見されている多くのトポロジカル絶縁体はこのテトラジマイト型の構造を持つ。

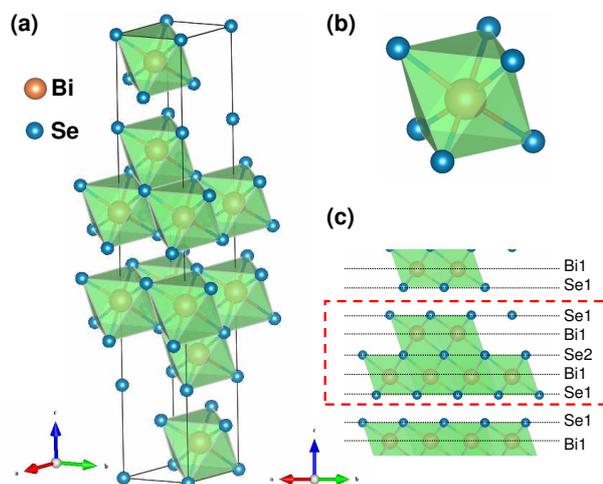


図 1.2: (a) Bi_2Se_3 の結晶構造。(b) BiSe_6 の八面体。(c)Se-Bi-Se-Bi-Se で形成される単位層 (quintuple layer)。

トポロジカル絶縁体を持つ新奇な性質の中で本研究が注目しているのは、トポロジカル絶縁体と超伝導との関係である。スピン偏極状態にある電子系で超伝導電子対が形成された場合、そこで実現する超伝導状態は通常の超伝導体とは異なる特性を有することが期待されている。例えば、その電子対を部分的に壊したときにできる準粒子励起状態は、Majorana 束縛状態と呼ばれ、Majorana 粒子として振る舞うことが理論的に示唆されている [16]。Majorana 粒子とは、粒子がそれ自身の反粒子でもあるという、素粒子としては未発見の新奇粒子である。この励起状態としての Majorana 粒子は乱れに対して安定で、かつ複数の状態の入れ替えに対する非可換性を持っており、攪乱に強いいため量子計算の量子ビットとしての応用も期待されている [17]。Majorana 粒子が実現する舞台となり得る、このようなスピン偏極状態を持つ超伝導のことをトポロジカル超伝導という。このようなトポロジカル超伝導状態が実現するための代表的な系として「ドーピングされたトポロジカル絶縁体における超伝導 [12]」および「トポロジカル絶縁体/超伝導体接合 [18]」の 2 つが理論的に提案されており、現在までに理論・実験の双方から大きな注目を集めている。

1.5 ドープされたトポロジカル絶縁体で発現する超伝導

「ドーピングされたトポロジカル絶縁体における超伝導」の代表的なものとして、 Bi_2Se_3 に Cu をドーピングした $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ がある。2010 年に Hor らによって $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ が超伝導であることを示す実験結果が報告された [19]。この物質の超伝導は、母物質がトポロジカル絶縁体であることからトポロジカル超伝導となることが理論的に予測された [12]。同じく 2010 年の間に Wray らによって ARPES 測定がなされ、超伝導となる組成においてもバンド構造は

変化せず、トポロジカル絶縁体としての表面状態が存在していることが確かめられた [20]。しかし、2010年に $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導が発見された当初、ゼロ抵抗は確認されておらず、超伝導体積分率もシールディング効果から見積もって 20 % 程度の試料しか得られていなかった。これまでの研究において、電気化学的手法 [21, 22] や、前駆体を用いた 2 段階合成法 [23] など、多くの工夫と努力によって超伝導体積分率は改善され、熔融法で最大 56 % [24]、電気化学的手法では 70 % の体積分率が実現している [25]。

こうした試料を用いた比熱の測定や、多くの理論計算によって $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導特性が明らかにされつつある [25]。この物質がトポロジカル超伝導であるか否かを確認する実験のひとつに、ポイントコンタクトによるトンネル分光の実験がある。Sasaki らは 2011 年、金線を $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 単結晶に銀ペーストで接合し、ポイントコンタクトを作製してスペクトルを測定し、図 1.3 に示されているようなゼロバイアス下でのコンダクタンスのピークを見出した。彼らは、これが磁場中で消滅すること、超伝導状態にならないとゼロバイアスピークは出現しないことなどから、トポロジカル超伝導の証拠と断定した [26]。

これに対して、Levy らによる STM によるトンネル分光の測定では従来型の s 波超伝導としての性質を示す結果が示されている [27]。この結果を図 1.4 に示す。これらの実験によって観測された超伝導ギャップの対称性は、Mizushima らによって理論的に解析され、フルギャップの場合でも、ギャップレス状態が存在する場合でも、いずれの場合にもトポロジカル超伝導となる可能性があることが指摘がされた [28]。さらに 2015 年には Matano らによって NMR によるナイトシフトの実験が報告され、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導はスピントリプレットであると結論されている [29]。このように、この物質のトポロジカル超伝導性については現在も議論が続いている。

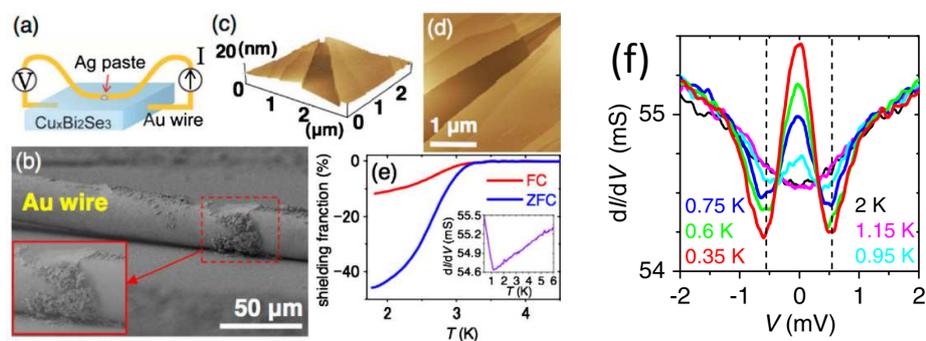


図 1.3: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のポイントコンタクトの実験結果まとめ (論文 [26] から引用)。(a) 測定試料の概略図。(b) 銀ペースト中の銀粒子によって金線と試料との間に形成されたポイントコンタクトの SEM 像。(c) 試料表面の AFM 像。(d) AFM 像の拡大図。平らな面が階段状に重なったテラス構造が確認できる。(e) 試料の磁化測定の結果。マイスナー効果が確認されており、試料は超伝導だと言える。シールディング効果から見積もられる体積分率は 40% を超えている。(f) ゼロバイアスでのコンダクタンスの異常を示すポイントコンタクトの実験結果。

超伝導特性についての研究が精力的に進められている一方で、超伝導が発現する条件については未だ明らかにされていない。具体的には、添加した Cu が超伝導発現にとってどのような役割を担っているのか、試料作製の際に、なぜある特定の温度からのクエンチが超

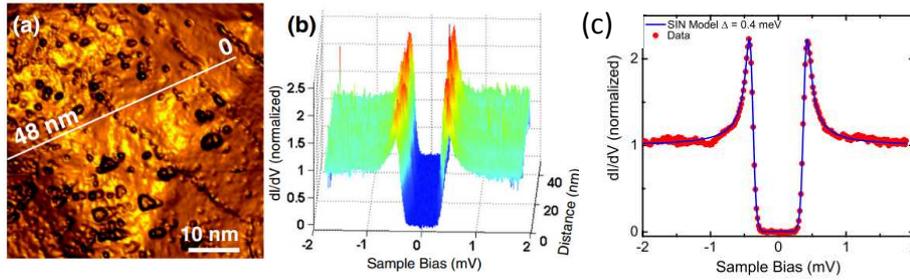


図 1.4: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の STS 結果のまとめ (論文 [27] から引用)。(a) 試料表面の AFM 像。(b) 左側の AFM 像の図中に引かれた線に沿って、 dI/dV スペクトルのラインマッピングを測定した結果。位置に寄らず均一な形状の超伝導ギャップが観測されている。(c) フルギャップの超伝導ギャップを示す STS 結果。

伝導発現に必要なのか、などの問いは現在に於いても完全には解決されていない。これらの問いに対し、Hor らは最初の報告 [19] の中で、Cu は Bi_2Se_3 の層間にインターカレーションするというモデルを提案した。複数の実験結果によって、このインターカレーションのモデルは支持されてきた。このモデルの根拠となる実験事実に関しては、後の節に詳しく記す。このモデルに従えば、Cu は電子ドーピングとしての役割を担っているので、キャリア数の増大が超伝導発現の条件であると考えられる。しかしながら、実際に Hall 効果からキャリア数を見積もってみると、このモデルから期待される電子ドーピングの量には至っておらず、ドーピングが Cu 量に伴って増加しないという問題点があった。このキャリア密度の矛盾点に関しては、添加した Cu が Bi の位置に置換することでキャリア補償しているという可能性が議論されていた [19, 21]。Cu が Bi の位置に置換することは、既に STM の実験によっても示されており、それ以外にも Cu の席は複数存在する [19, 30]。しかしこれまで、バルク試料を用いて実際に Cu の存在する結晶構造中の位置を確かめた実験結果は報告されていない。また、もし Cu が複数の席を占めるのであるならば、どの席の Cu が超伝導発現のトリガーになっているかも興味深い問題である。2014 年には、薄膜試料での実験において、Cu がインターカレーションして十分にキャリアがドーピングされている状況でも超伝導にならないというケースも報告されている [31]。近年、Cu 以外の元素の添加によっても超伝導が発現するケースが報告されており、例えば、 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [32, 33, 34, 35]、 $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [36] である。また、同様のテトラジマイト型の Bi 系トポロジカル絶縁体である Bi_2Te_3 も Tl の添加で超伝導になることが報告されている [37]。現時点では、いずれの試料の場合にも超伝導発現条件については不明な点が残る。この様な背景から、Cu の添加が Bi_2Se_3 の物性に与える影響を再検討する必要があると考えた。超伝導の発現する条件を探ることは、再現性良く良質な単結晶を得るための指針になるだけでなく、トポロジカル超伝導体試料の物質探索にとっても有意義な情報を提供すると考えられる。

1.6 トポロジカル絶縁体/超伝導体の接合で発現する超伝導

「トポロジカル絶縁体/超伝導体接合」についても、多くの研究がなされ、良質なジョセフソン接合を作製することは成功している [38, 39]。しかしながら、現時点では Majorana 束縛状態の観測には至っていない。この原因は、表面状態の伝導がバルクの支配的な伝導に埋もれてしまっているという試料の問題があるからである。 Bi_2Se_3 などの多くのカルコ

ゲンを含むトポロジカル絶縁体では、育成過程で生じた結晶欠陥によって、通常、キャリアが $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングされてしまうため、バルク絶縁性を確保した試料を得ることが困難であった。さらにまた、このような欠陥のために表面の電子状態が摂動を受け、理想的なトポロジカル絶縁体としての特性を破壊している可能性もある。我々の試料を用いた実験でも、 Bi_2Se_3 の試料を用いて超伝導接合の実験を行っているが、現在までのところ、理論で期待されているようなトポロジカル超伝導としての性質を観測することはできていない [40]。バルク絶縁性の問題を解決するために、 Bi_2Se_3 に対して Ca などの元素置換によってキャリアを補償した $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ や [41]、Te の置換によって Se 欠損を抑制した $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ などが合成された [42]。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ は Sn を添加することでさらにバルク絶縁性が向上することが知られている [43]。これを更に発展させた $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ という物質において、現時点で最大級のバルク絶縁性が実現しており、そのキャリア密度が $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となることが報告されている [44]。以上のように、トポロジカル絶縁体のバルク絶縁性を向上させる試みは、継続的に進展している。

このような背景の中で、新たなバルク絶縁性の高い試料の中から、どの試料がトポロジカル絶縁体/超伝導体の接合の実験に適しているかを検討する必要がある。本研究で着目した物質は、 BiSbTeSe_2 という物質である。キャリアを補償したトポロジカル絶縁体である $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (BTS)、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (BSTS) という物質も報告されている [42, 45]。BSTS におけるバルクの価電子帯バンドと Dirac 点との位置関係は、組成によって制御できることが ARPES 測定により確かめられている [46]。これによれば BiSbTeSe_2 の組成のときに Dirac 点はちょうどバンドギャップの中に現れ、Fermi 面もバンドギャップ中にかかる理想的な状況となることが示されている。実際に BiSbTeSe_2 の組成において量子 Hall 効果が観測されており [47]、表面状態研究にとって有力であるといえる。しかしながら BSTS は 4 元系であることもあって相図から反応経路を予測するのが困難であり、部位依存性が大きいことが知られている。そこでまず、再現性良くこの試料を育成するための育成条件を最適化することを目指した。その上で、実際にこの物質の持つ表面状態の安定性を検証することを目的として研究を行った。

1.7 研究目的

本研究が目指す究極的な目標は、トポロジカル超伝導の発現機構および Majorana 粒子を始めとするそこに潜む新奇物理現象を明らかにし、有用なデバイスとしての活用を考察することである。そのための第一歩として、本論文では超伝導となる $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ およびバルク絶縁性の高いトポロジカル絶縁体の単結晶を育成することを目的とした。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ について、超伝導発現の条件の解明を目指した。具体的には、 Bi_2Se_3 に Cu が添加されたことによる Bi_2Se_3 の電子状態および結晶構造が受ける影響を調べた。また、同問題に対する別のアプローチとして合成経路に対する理解を深めるために、従来とは異なる育成条件での試料合成を試みた。バルク絶縁性の高いトポロジカル絶縁体として、 BiSbTeSe_2 に着目し、良質な単結晶の合成を目指した。さらに、この系が接合作製に対して適しているかを検証するために、表面状態の安定性についての理解を深めることを目的とした。

第2章 物性測定の基本原理

Hall 効果

単純な自由電子モデルのもとでは、Hall 効果の測定から試料のキャリア密度 n を見積もることができる。横 Hall 電圧 V_{xy} は、印加電圧 I 、印加磁場 B 、試料の厚さ d を用いて次式で表される。

$$V_{xy} = R_H \frac{I \cdot B}{d}$$

この式における比例係数 R_H は Hall 係数と呼ばれる。Hall 係数から、キャリア密度 n は、電荷 q を用いて次式で表される。ここで、電子の持つ素電荷 e は 1.60219×10^{-19} C として知られている。

$$n = \frac{1}{qR_H}$$

また、Hall 係数 R_H と電気抵抗率 ρ が求めると、移動度 μ を見積もることもできる。移動度は

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho}$$

と表される。

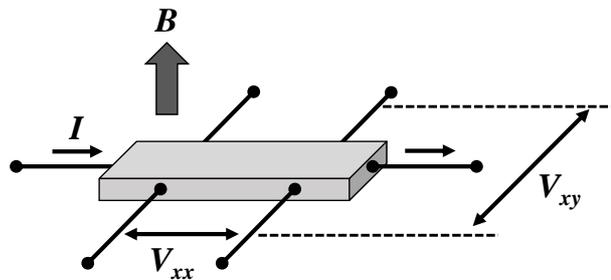


図 2.1: Hall 効果測定用の端子配置の概略図。 B は磁場方向、 I は電流方向をそれぞれ示す。 V_{xy} は Hall 電圧を表す。 V_{xy} を電流 I で割った値が抵抗 R である。

Shubnikov-de Haas 振動

物質の持つ輸送特性は、Fermi 面上の電子状態によって決まる。実験的に Fermi 面の形状や有効質量、状態密度などを測定することは、輸送特性を評価する上で有効なアプローチとなる。本目では特に、Fermi 面の形状を調べるために有効な量子振動の観測、特に抵抗の量子振動である Shubnikov-de Haas 振動について解説し、実験結果から輸送特性の情報を得るための手続きを説明する。

自由電子モデルによれば、一電子の持つエネルギー E_n は、各方向への波数ベクトル $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$ を用いて次式で表される。

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.1)$$

これらのエネルギー準位を n 個の電子が低いエネルギーから順に占有していき、 n 個の電子がすべて占有されたとき、電子の詰まっている最大のエネルギー準位を Fermi 面と呼ぶ。磁場中の電子は、磁場の印加方向に垂直な方向に Lorentz 力を受けて円運動する。これをサイクロトロン運動と呼び、このときの電子のエネルギーは円運動の軌道により量子化される。このような磁場中での電子のエネルギーの量子化を Landau 量子化と呼び、量子化されたエネルギー準位は次式によって表される。ここで、 ω_c はサイクロン周波数と呼ばれ、 $\omega_c = eB/m_c^*$ (m_c^* はサイクロン有効質量) で定義される。

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{(\hbar k_z)^2}{2m_c^*} \quad (2.2)$$

こうして量子化されたエネルギー準位は Landau 準位と呼ばれる。2つの隣り合う Landau 準位のエネルギー差 ($E_{n+1} - E_n$) は、物質にかかる磁場の大きさ B に比例して大きくなる。例えば、物質中の磁場 B が大きくなると、それに伴って Landau 準位のエネルギー差は増大し、Landau 準位全体も高エネルギー側へとシフトする。

今、すべての電子は、Fermi レベルより低いエネルギーレベルにある Landau 準位に入っているとすると、Landau 準位が磁場の増加により高エネルギー側へとシフトしていくと、ある磁場で電子の入っている Landau 準位が Fermi 準位を横切ることになる。Landau 準位が Fermi レベルを超えたそのとき、その Landau 準位を占有していた電子は、一段エネルギーの低い Landau 準位へと遷移する。この様子の概略図を図 2.2 に示す。図中で、 B_a の磁場が印加されているとき、 $n = 2$ の Landau 準位は Fermi レベル以下にあり、電子が入っている。磁場を強くして、 B_b の磁場が印加されているときでは、 $n = 2$ の Landau 準位は Fermi レベルよりも高いエネルギー準位となり、電子は入ることができない。この例では、 $n = 2$ の Landau 準位が Fermi 準位を跨ぐときに、 $n = 2$ に占有されていた電子は $n = 1$ の Landau 準位へと遷移する。このような電子の集団的な遷移が起こるとき、電子系の合計エネルギーは突然大きな影響を受けることになる。具体的には Fermi 面近傍の電子状態密度が大きく変化し、結果的に電子状態密度に関係するあらゆる物性はこの変化の影響を受ける。Landau 準位は多くの準位が存在し、Landau 準位の間隔は上述のように B に比例していることから、このような物性の変化は B の増加に対して周期的に起こる。よって実験的には磁場の増加に対する物性値の周期的な振動現象として観測される。この振動現象のことを量子振動と呼び、特に抵抗の量子振動を Shubnikov-de Haas 振動と呼ぶ。なお、これに対し磁化の量子振動は de Haas-van Alphen 効果と呼ばれる。量子振動の振動周期は、以上のように Fermi 面の情報を含む。よって、実験で観測された量子振動の振動周期を解析することによって、Fermi 面の極値断面積を調べることができる。

量子振動の振動周期を F 、位相のシフト項を γ とすると、SdH 振動は次式で表される。

$$\Delta\rho_{xx} \sim \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} + \gamma \right) \right] \quad (2.3)$$

この式で、SdH 振動は磁場の逆数 ($1/B$) に対する周期的な振動であることが表されている。 $1/B$ に対する振動周期 F は、Onsager の式により、次式のように $A(E_F)$ に対応づけるこ

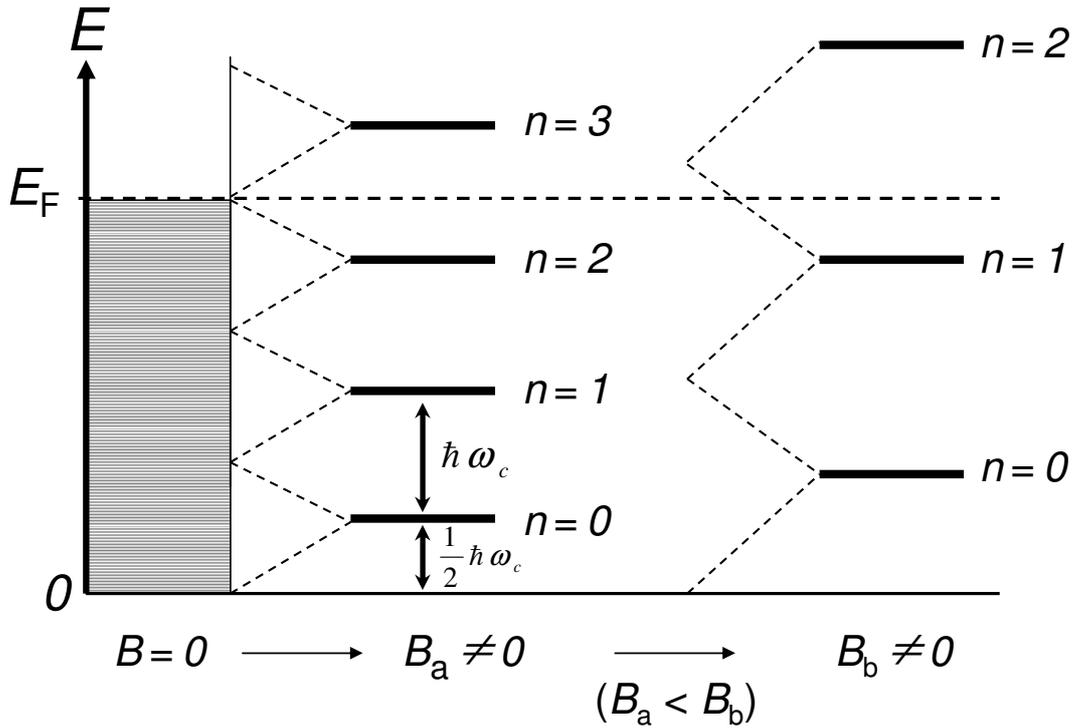


図 2.2: Landau 量子化の概略図。

とができる。ここで、 $A(E_F)$ は、印加磁場に対して垂直な面における、波数空間での Fermi 面の極値断面積である。波数空間内での印加磁場と $A(E_F)$ との位置関係は、図 2.3 に示す。

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} A(E_F) \quad (2.4)$$

Fermi 面が球状であるとき、Fermi 面の断面は円になる。よって次式のように、Fermi 面の断面積から、Fermi 波数を求めることができる。ここで、Fermi 波数を k_F とした。

$$A(E_F) = \pi k_F^2 \quad (2.5)$$

以上のように、磁場を印加した方向に対して垂直な面における Fermi 面の情報を得ることができる。ここで、試料を回転させるなどして磁場の印加方向を変えることで、3 次元的に Fermi 面の情報を得ることが可能となる。なお、Fermi 面の極値断面が複数ある場合、それぞれの断面に対応する振動周期が足し合わさった量子振動が観測されることとなる。そのため、振動周期を解析するには高速 Fourier 変換 (FFT) を用いて振動成分のスペクトルを解析するのが通例である。

ここまでで示したように、量子振動は、電子のサイクロトロン運動を反映した現象である。よってその振動の振幅は、電子の散乱の影響を受けることになる。サイクロトロン周波数 ω_c は、電子がサイクロトロン軌道を単位時間当たり何周するかを表す。緩和時間 τ は、電子が散乱体に衝突せずに運動できる時間の平均を意味する。電子がサイクロトロン運動するためには、散乱体に衝突せずに軌道を最低 1 周回することが必要である。よって、原理的には $\omega_c \tau > 1$ であることが量子振動の観測に必要な条件である。以上の原理から、 $\omega_c \tau$ の値が大きいほど明瞭な量子振動が観測されることがわかる。このことを逆に利用して、量子振動の振幅の大きさから、緩和時間 τ や有効質量 m_c^* といった輸送パラメータを算出することができる。振幅の解析は、Lifshitz と Kosevich によって定式化され、Lifshitz-Kosevich の公

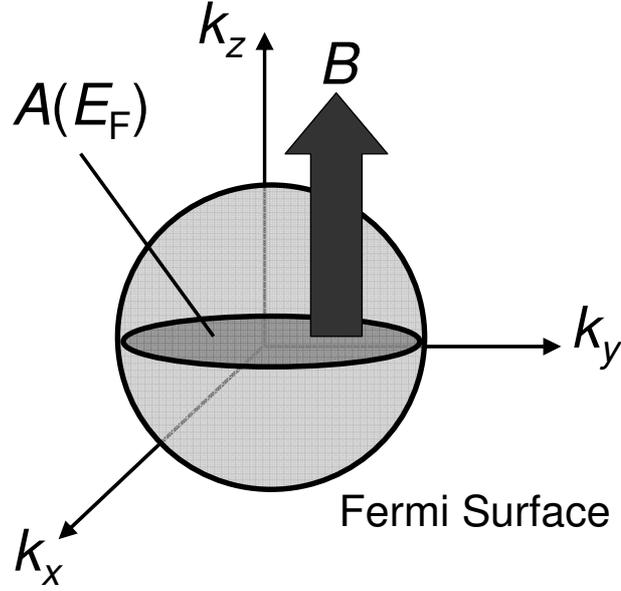


図 2.3: 波数空間内での印加磁場 B と $A(E_F)$ との位置関係を示す図。球体は Fermi 面を表す。 $A(E_F)$ は B と直行する極値断面の面積を意味する。極値断面とは、 B と直行する面内において Fermi 面の極値をなぞる面である。図中では、色濃く塗られている領域が極値断面である。

式として知られている。式 (2.6)-(2.10) に、この公式を示す。ここで、 R_T と R_D は振幅の温度および磁場による減衰を表す因子であり、それぞれ温度減衰項、ディングル減衰項と呼ぶ。実験で得られた量子振動の振幅の大きさを、温度および磁場に対してプロットし、その減衰の度合いをフィッティングすることによって、 R_T および R_D を決定する。これにより、緩和時間 τ や有効質量 m_c^* を求めることができる。

$$\rho_{xx}(B) = \rho_{BG}(B) \left\{ 1 + \alpha R_T R_D \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} + \gamma \right) \right] \right\} \quad (2.6)$$

$$R_D = \exp \left(\frac{-\pi}{\omega_c \tau_D} \right) \quad (2.7)$$

$$R_T = \frac{2\pi^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_c} \right)}{\sinh \left[2\pi^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_c} \right) \right]} \quad (2.8)$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c^*} \quad (2.9)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 m_c^* k_B}{\hbar e} \quad (2.10)$$

Rietveld 解析による結晶構造解析

結晶構造を詳細に調べるために、X線回折 (XRD: X-ray diffraction) 実験と、Rietveld 解析による結晶構造解析を行った。XRD 測定における散乱角 θ は Bragg の式 (2.11) によって面間隔 d_{hkl} に対応付けられる。すなわち、回折ピークと結晶構造中の (hkl) 面とは直接の対応関係にある。

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.11)$$

六方晶系では、格子定数は次式で与えられる。なお、六方晶系では格子定数 $a = b$ である。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

以上のように、回折ピーク位置から、試料の結晶構造が持つ面の間隔を知ることができる。X線の回折は、入射されたX線が結晶中の原子が持つ電子によって散乱された結果得られるものである。よって、原子の違い、さらには電子密度分布の違いなどによって回折パターンは影響を受けることになる。具体的には、原子の種類と原子座標位置は、回折ピークの強度に影響を与える。さらに、原子位置の微妙なズレや格子の歪み、原子の席占有率などの違いは、回折ピークの幅、ピークの裾の長さやピークの対称性などにその影響が現れる。したがって、逆に、このような回折ピークのプロファイルを詳細に調べることによって、結晶構造の定量的なパラメータを詳細に求めることができる。このような原理をもとにした結晶構造解析のうち、計算された回折パターンを用いた方法として Rietveld 解析がある [48]。Rietveld 解析では、結晶構造のモデルをもとに回折パターンを計算し、実際に測定された回折パターンと最小自乗法を用いてフィッティングすることにより結晶構造のパラメータを求める。式 2.13 は Rietveld 解析の基本的原理を表す式である。 y_i は実験で得られた観測強度、 $f_i(p_1, p_2, \dots)$ は、計算強度を意味する。 p_1, p_2, \dots は可変パラメーターを意味し、それぞれ格子定数、プロファイル関数、原子座標、席占有率、温度因子などに対応する。また、 w_n は統計的な重みである。 i は X 線回折のときの個々の角度を意味する。

$$S(p_1, p_2, \dots) = \sum_i w_i (y_i - f_i(p_1, p_2, \dots))^2 \quad (2.13)$$

最小自乗法により、 $S(p_1, p_2, \dots)$ を最小にする可変パラメーターの組み合わせ (p_1, p_2, \dots) を求める。このように、測定した XRD 結果を Rietveld 解析を用いて解析することで、原子間距離や席占有率など結晶構造パラメータの詳細を定量的に知ることができる。

Rietveld 解析の精度を客観的に評価するためのパラメータとして R 因子と呼ばれるものがある。基本的な R 因子の表式を式 2.14 に示す。観測強度 (y_i) の総和 (分母) と、観測強度と計算強度 ($f_i(p_1, p_2, \dots)$) との残差の総和 (分子) との比が R 因子である。一般に解析精度の指標として用いられるのは R_{wp} と呼ばれる R 因子であり、こちらは式 2.15 で表される。 R_{wp} の分子は残差二乗和で与えられている。なお、ここで w_n は統計的重みである。 R_{wp} は回折強度やバックグラウンドの大きさによって大きく変化するが、一般には 10% 以下であれば満足できるフィッティング結果だと判断される場合が多い。

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - f_i(p_1, p_2, \dots)|}{\sum_i y_i} \quad (2.14)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(p_1, p_2, \dots)\}^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.15)$$

示差熱分析法

示差熱分析法 (DTA: Differential thermal analysis) は、化学反応の過程を知るために用いられる手法である。図 2.4(a) に、DTA の動作概念を示す。外部から断熱された電気炉 (furnace) 内部に、ふたつのアルミナ製坩堝がセットされている。ひとつは熱分析を行う試料を入れる坩堝 (crucible)、もうひとつは、温度差を測定するための基準試料として用意した空の坩堝である。それぞれの坩堝に熱電対 (thermocouple) が接続されている。このようなセットアップを用いて、試料温度 (T_S) と基準試料の温度 (T_R) との差 (ΔT) を測定する。図 2.4(a) に、昇温時における ΔT の時間変化の例を示す。融点などの反応温度に到達したとき、発熱または吸熱のピークが現れる。温度差が負になるときが吸熱反応を意味し、正になるときが発熱反応を意味する。吸熱および発熱の意味は、昇温時と冷却時とで異なる。例えば、昇温時の融解反応は吸熱反応であり、冷却時の結晶化反応は発熱反応である。以上のように記録した ΔT を横軸を温度としてプロットし直すことによって、温度に対する反応過程のプロファイルを図示することができる。

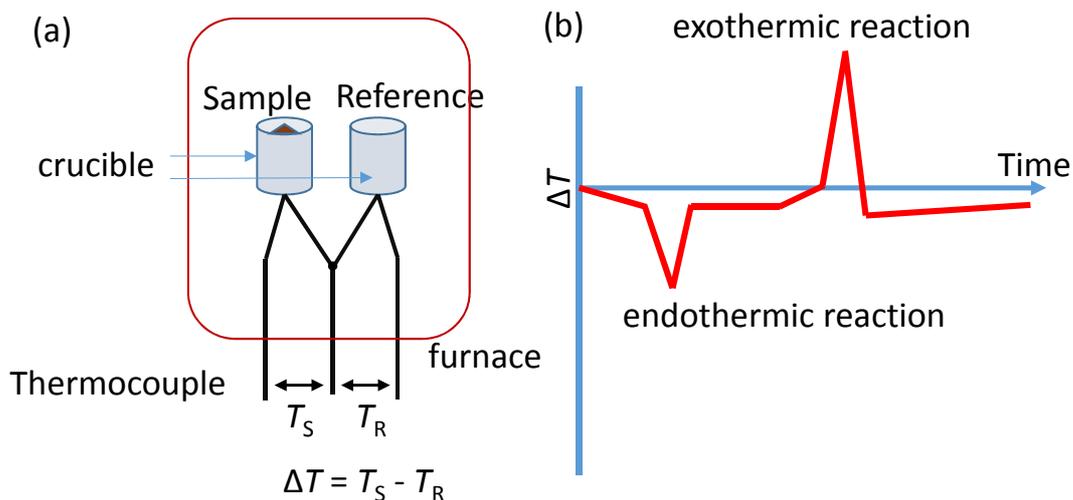


図 2.4: (a) 示差熱分析の実験装置の概念図。(b) 試料温度と基準試料の温度との温度差 (ΔT) の時間変化の例。温度差が負になるときが吸熱反応 (endothermic reaction) を意味し、正になるときが発熱反応 (exothermic reaction) を意味する。

第3章 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の輸送特性および結晶構造解析と超伝導

3.1 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造と電気輸送特性

3.1.1 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のインターカレーションモデル

代表的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 に、Cu を添加することによって、超伝導が発現することが発見された [19]。序論で述べた通り、超伝導特性に関して数多く研究されてきた。添加された Cu の結晶中での位置については、 Bi_2Se_3 の層間にインターカレートするというモデルが報告されている。Hor らの実験結果によれば、Cu は Bi_2Se_3 の層間に Cu^+ の状態でインターカレートしていることが示されている。Hor らの論文中で議論されているインターカレートの根拠は主に次の3点である [19]。第1点目は、Cu を添加したことでキャリアがドーピングされ、キャリア密度は母物質の $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から、 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ にまで増加していること。第2点目は、 c 軸が Cu のドーピングに伴い伸びたことである。 c 軸長は 28.66 \AA から 28.72 \AA へと伸びている。第3点目は、STM の観察結果でへき開された Bi_2Se_3 面の表面に Cu 原子のものとみられる凹凸が観測されたことである。Hor らの論文中 [19] から引用した図を図 3.1 に載せる。図の a-d は、それぞれバイアス電圧を変えて取得した同じ場所の STM 像である。図中左下の凡例にあるように、大きく分けて 1、2、3 でラベルされた3種類の欠陥が観測されている。このうち、1 と 2 はバイアス電圧を変えても変化しないため物理的な凹凸を反映し、1 はその大きさと形状から表面の Cu 原子クラスターと考えられる。2 は、対照的な形をしているため、インターカレートされた Cu と考えられる。3 は、バイアス電圧に依存して変化しているため、電子状態の違いを反映した信号であり、Se 欠損などのその他の欠陥と考えられる。以上の根拠から、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ では、 Bi_2Se_3 の層間に Cu^+ がインターカレートしてキャリアをドーピングしていると結論付けられていた。しかし、同じ論文中でも議論されているように、実際にドーピングされたキャリア密度はインターカレートのモデルから予想されるよりもかなり少ない。図 3.2 は、理想的なインターカレートのモデルからキャリア数を計算した結果である。もし添加したすべての Cu が Cu^+ としてインターカレーションしているならば、キャリア密度は図のように $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を超えて上昇し続けるはずである。実際の実験結果からはキャリア密度は $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられている。この理由として、Hor らは Cu がインターカレーションではなく、別の席に置換される効果を考察している。Cu が Bi の席に置換するとき、+3 価の Bi に +2 価の Cu が置換したとすると、Cu はアクセプターとして働くことが期待される。Cu がインターカレーション以外の席に入ることは、STM によっても観測されている [30]。しかし、必ずしも Bi の席への置換が起こるわけではなく、先の STM 結果からも示されているように、Cu 原子クラスターの形成など、添加した Cu の位置は他にも候補がある。それぞれの Cu が具体的にどの状態にあって、 Bi_2Se_3 の電子系に対してどのような影響を及ぼしているかは明確にはわかっていない。

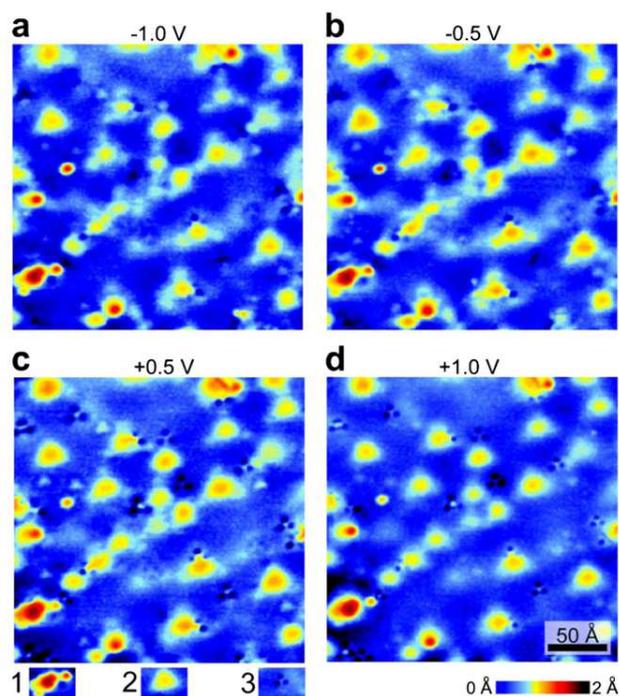


図 3.1: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の STM 像。a–d は、それぞれバイアス電圧を変えて取得した同じ場所の STM 像である。1 で表される欠陥は、その大きさと形状から表面の Cu 原子クラスターと考えられている。2 は、対称的な形をしているため、インターカレートされた Cu と考えられている。3 は、バイアス電圧に依存して変化しているため、Se 欠損などのその他の欠陥と考えられている。図は Hor らの論文 [19] から転載。

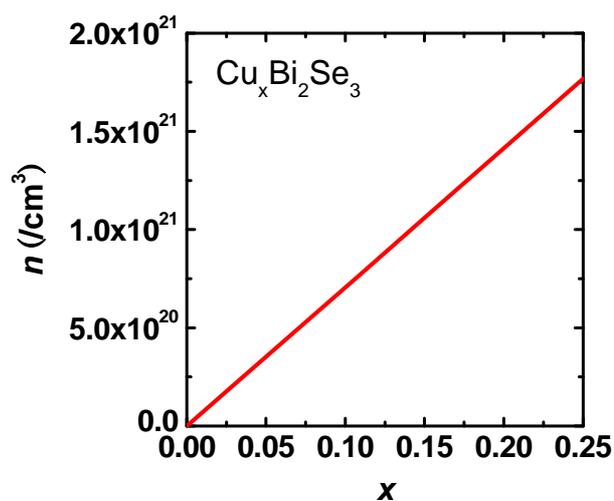


図 3.2: 理想的に Cu^+ を仮定した場合のインターカレートのモデルから計算された $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のキャリア密度と Cu 濃度の x 関係。

本研究では、 Bi_2Se_3 の基礎物性に対する Cu の添加による影響を調べた。磁化、キャリア数および c 軸長に注目し、Cu の添加によってそれぞれの物性値がどのように変化するか、またその変化が $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導発現に関係があるか否かを調べた。本実験では Bi_2Se_3 に Cu がインターカレーションするというモデルを用いて解析を進めることとした。

3.1.2 実験方法

Cu 添加の効果を明らかにすることを目的として、 Bi_2Se_3 に Cu が添加されたことによる Bi_2Se_3 の電子状態および結晶構造が受ける影響を調べた。本項では格子定数、キャリア密度について述べる。測定に先立ち、Cu の仕込み量 x が $x = 0, 0.03, 0.08, 0.10, 0.20, 0.25$ となる $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の単結晶試料を溶融法によって育成した。育成条件は Hor[5] らの方法に従い、Bi、Se および Cu の粉末を原料として、真空封入下で 850°C まで昇温した後に 620°C まで徐冷し、氷水を用いて急冷した。XRD 測定によって、格子定数を求めるとともに、不純物相の有無を判別した。このうち不純物相の無い部位を選び出して実験に使用した。試料が超伝導となるか否かを判別するために、SQUID を利用して磁化の温度依存性を測定した。マイスナー効果が観測された試料を、その反磁性磁化率の大きさに関係なく超伝導試料とみなして各試料について超伝導転移温度を定義し、超伝導転移温度と仕込み組成 x の相図を作成した。また、電気抵抗と Hall 抵抗を測定した。これらの結果からは、抵抗率、キャリア密度と移動度を求めた。なお、以上の実験は博士前期課程までに行ったため、修士論文からの引用を多く含む。

Cu がインターカレートしているかどうかを結晶構造の点から明らかにするために、放射光を用いた粉末 XRD 測定を行い、Rietveld 解析により結晶構造を精密化した。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の試料は経時劣化することが経験的に知られている。劣化の影響を最小限に抑えるために、放射光 XRD 測定に用いた試料は前述の試料群とは別に、仕込み値で $x = 0, 0.03, 0.08, 0.12, 0.15, 0.25$ の単結晶試料を測定の前直前に新たに合成した。Cu の量 x については、ICP 発光分析法 (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) によって分析した。分析のための試料は、硝酸 20 ml で単結晶試料を加熱分解後、室温まで冷却し、この溶液を 10 倍および 20 倍に希釈してから ICP-OES で分析した。

粉末 XRD 測定用試料は、次のように準備した。 Bi_2Se_3 は室温で金属のような展性を持つことから、液体窒素により粉碎用の乳鉢を冷却しながら低温下で単結晶試料を粉碎した。その際、試料に空気中の水滴が付着するのを避けるために、簡易グローブバッグを利用して窒素雰囲気下で粉碎した。得られた粉末はガラスキャピラリーの中に封管した。粉末 XRD データは、SPring-8 の粉末 X 線回折装置を用いて取得し、Rietveld 解析によって結晶構造を精密化した。放射光 X 線の波長は $\lambda = 0.063035$ nm であり、構造モデルは、空間群 $R\bar{3}m$ 、Bi 原子に挟まれた内側の Se の席を Se(1)、van der Waals ギャップに面した外側の Se の席を Se(2) とした。Cu の席は van der Waals ギャップの中の $(0, 0, 1/2)$ とし、Cu の占有率は仕込み量 x で固定した上で解析した。

3.1.3 結晶育成と XRD

育成した試料の写真を図 3.3 に示す。育成した試料は劈開性を持ち、写真のような銀白色の光沢を示した。XRD 測定の結果、 $x = 0.25$ 以上の Cu の仕込み量が高い試料において不純物相が観測された (図 3.4)。# 1 および # 2 は、同一バッチから取り出した別部位で

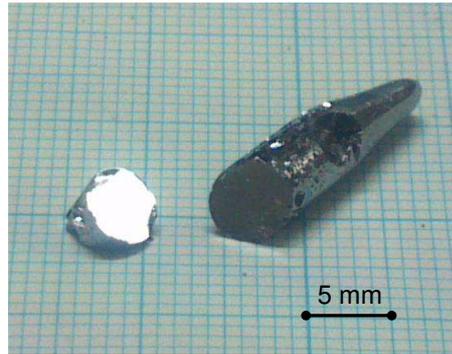


図 3.3: 育成された Bi_2Se_3 の単結晶の写真。図は修士論文から転載。

の測定結果を表す。図のように試料には部位依存性があり、同一のバッチ内でも不純物相が確認された部位も存在した。不純物相が何かは同定できていない。 $x = 0.25$ 以下の組成では、不純物相の見られない部分を取り出すことができた。以下の測定では、不純物相の無い部分を用いた。

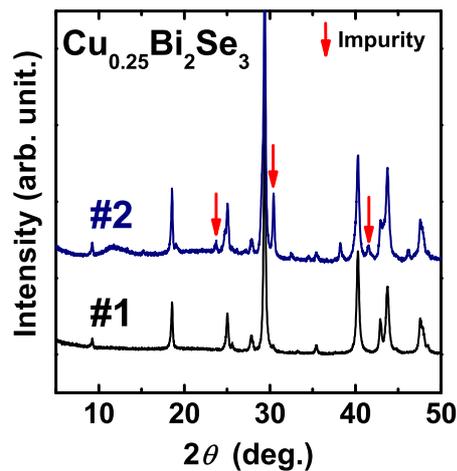


図 3.4: Bi_2Se_3 の粉末 X 線回折パターン。矢印でマークされたピークは不純物ピーク。図は修士論文から引用。

以下の測定に使用した試料についての XRD の測定結果を図 3.5(a) に示す。図のように、これらの試料については観測された全てのピークが Bi_2Se_3 のモデルで指数付けすることができた。図中の一番下の紫色のデータは理想的な Bi_2Se_3 の計算強度である。図 3.5(b) は、 $(0, 0, 15)$ からの回折ピーク近傍のデータの拡大図である。図のように、Cu を添加したことで、ピークは低角側へとシフトしている傾向がみられる。これは、 c 軸長が伸びていることを意味する。また、最下段の紫色の線は単結晶 Bi_2Se_3 での実験結果である。単結晶での結果と比較すると、粉末化によりピークの幅が広がっていることがわかる。

この結果から格子定数を算出した。格子定数の値を Cu の仕込み組成 x に対してプロットしたものを図 3.6 に示す。 c 軸の格子定数は $x = 0.1$ 程度までは単調に増加し、それ以上の

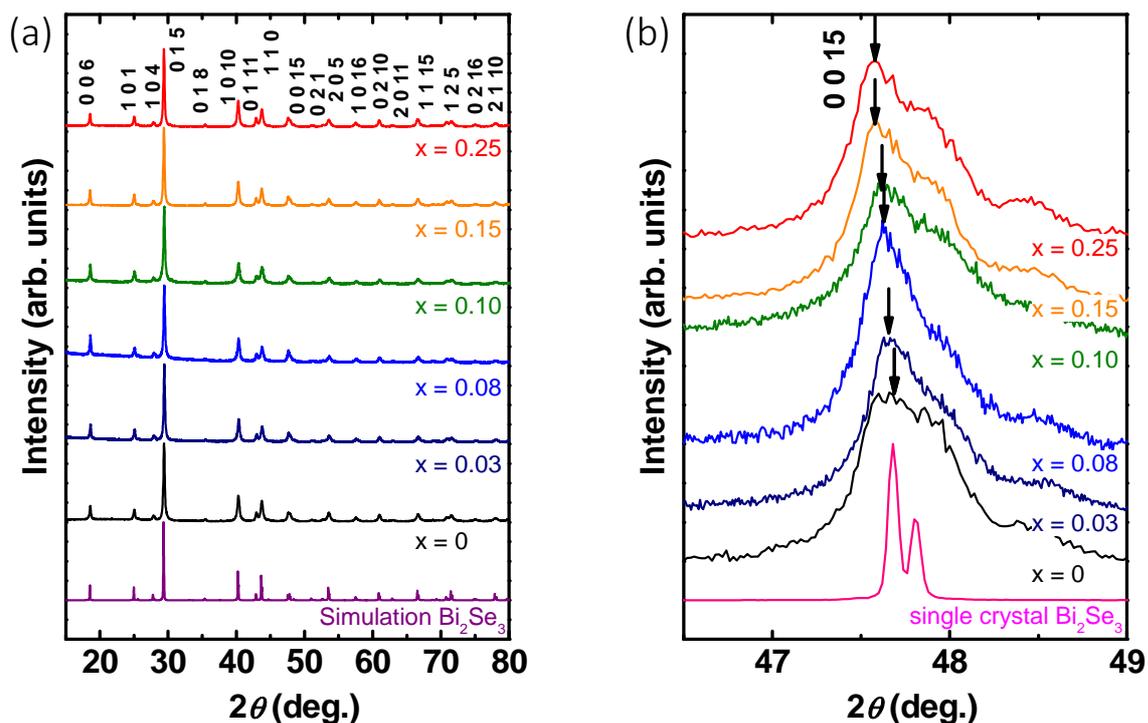


図 3.5: (a) $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の粉末 X 線測定の結果。全てのピークは Bi_2Se_3 で指数付けされている。最下段の紫色の線は、 Bi_2Se_3 の計算強度。(b) (0, 0, 15) ピークの拡大図。最下段の桃色の線は単結晶 Bi_2Se_3 での XRD 結果。

高濃度領域では一定値をとった。 a 軸の格子定数を c 軸長と同じ長さスケールで比較してみると、 a 軸の格子定数はほとんど変化しなかった。この結果は、 x の増加により c 軸方向への伸びが進み、一方で a 軸方向はほとんど変化しないことから、 Cu のインターカレーションを示唆する。

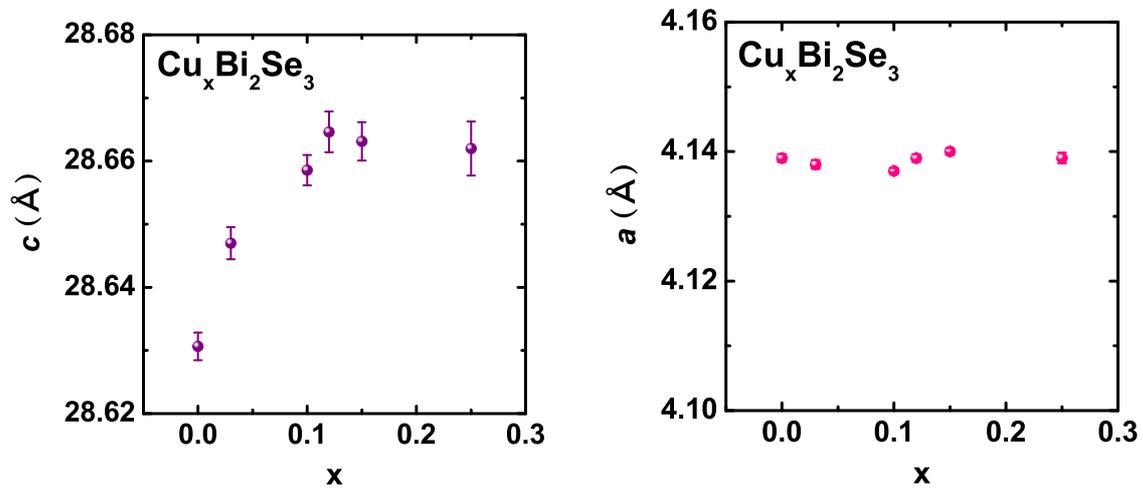


図 3.6: Bi_2Se_3 単結晶の格子定数 c (左図) と格子定数 a (右図) の Cu 銅濃度 x 依存性のグラフ。図は修士論文から転載。

3.1.4 磁化測定と超伝導

$x = 0.25$ の磁化測定の結果を図 3.7 に示す。図中の FC は磁場中冷却 (Field Cooling)、ZFC はゼロ磁場中冷却 (Zero Field Cooling) を表す。FC での測定で反磁性が見られた。これは超伝導由来の反磁性と考えられる。よって本実験ではこの物質は超伝導を示したと判断した。以後、反磁性の大きさによらず、FC で反磁性を示した試料は超伝導試料として扱う。

超伝導体の内部磁化は完全反磁性を示すマイスナー領域ではゼロを示すから $B = 0$ である。帯磁率の表式 $\chi = M/H$ および磁化の表式 $B = H + 4\pi M$ を踏まえると、完全な超伝導試料では $\chi = -\frac{1}{4\pi}$ となる。よって、 $\frac{1}{4\pi}$ と大きさを比較することで、超伝導部分の割合を見積もることができる。ZFC での磁化からはシールド効果の大きさが、FC での磁化からはマイスナー効果の大きさが見積もれる。それぞれの値から見積もられた超伝導部分の割合、すなわち超伝導体積分率を F_S 、 F_M と表す。 $x = 0.25$ の試料ではそれぞれ $F_S = 5.78\%$ 、 $F_M = 2.95\%$ と見積もられた。他の組成での磁化測定の結果を図 3.8 に示す。超伝導体積分

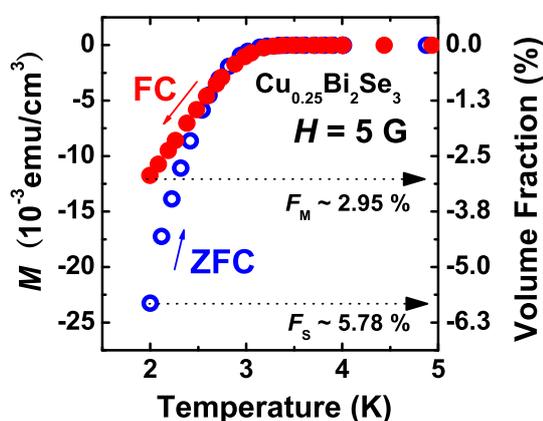


図 3.7: 磁化の温度依存性の測定結果。図中の FC は磁場中冷却 (Field Cooling)、ZFC はゼロ磁場中冷却 (Zero Field Cooling) を表す。右側の縦軸は反磁性磁化率の大きさから見積もられる超伝導の体積分率の値を示す。図は修士論文から転載。

率は $x = 0.25$ の試料で最も大きくなり $F_S = 5.78\%$ となった。小さいものでは 1% を切った。およそ 3 K 以下でマイスナー効果が観測されたが、転移はなだらかで、温度降下に従って磁化は減少し続けた。各組成ごとの超伝導転移温度 T_c を比較するために、 T_c を次のふたつの直線の交点として定義した。

1. 3 K 以上の転移前の磁化 (一定値) に対して重ねた直線
2. T_c 以下で減少していく磁化の温度変化に外挿した直線

T_c を決定した際の作図を図 3.9 に例示する。図中の矢印の位置が T_c に対応する。これを元に、 T_c と Cu の濃度 x の関係を図 3.10 に図示した。なお、この図で $T_c = 0$ は、超伝導が発現しなかったことを意味する。超伝導は $x > 0.1$ の領域で観測された。 T_c は、Cu の添加量 x を増加させていくと $x > 0.18$ からはやや減少する傾向が見られた。 T_c は x を変化させても $2.5 < T_c < 3.6$ の範囲に収まった。

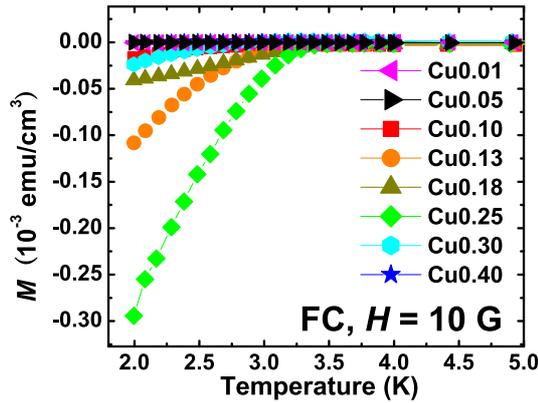


図 3.8: 磁化測定の結果、Cu 濃度依存性.

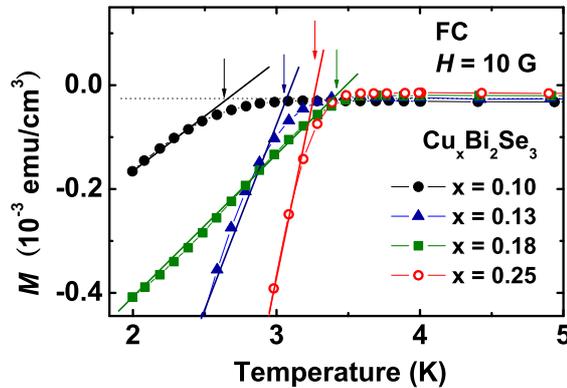


図 3.9: 磁化の温度依存性。 T_c 付近の温度の拡大図。図中の補助線は T_c を決定するためのもの。矢印で示した位置が決定した T_c の位置。図は修士論文から転載。

3.1.5 Hall 効果測定と磁気抵抗測定

2 K での Hall 効果測定の結果から、キャリア密度を算出した。各濃度でのキャリア密度を図 3.11 に示す。 Bi_2Se_3 の結晶中に Cu が Cu^+ の状態でインターカレーションしたとすると、単位胞あたりの Cu^+ 1 個につき 1 電子がドーピングされることになる。図中に示した赤線は、すべての Cu がこのような理想的な状況でキャリアを供給した場合のキャリア密度の計算値である (図 3.2 と同じ直線)。図のように、理想的なインターカレーションのモデルでは、キャリア密度は x に比例して単調に増大するが、実際の実験結果は、 $x = 0.03$ では赤線に従ってキャリア密度が増大するが、 $x > 0.10$ では赤線から大きく外れて一定値を取った後、減少するふるまいを示した。

磁気抵抗を測定した試料は母物質 ($x = 0$)、超伝導にならなかった Cu ドープ試料 ($x = 0.03, 0.10$)、および超伝導が確認できた Cu ドープ試料 ($x = 0.20$) の 4 種類である。磁気抵抗測定の結果を図 3.12 に示す。

すべての試料について、Shubnikov-de Haas 振動によると思われる磁気抵抗の振動現象が観測された。観測された振動を $1/B$ に対して高速 Fourier 変換 (FFT) を行った。FFT の結

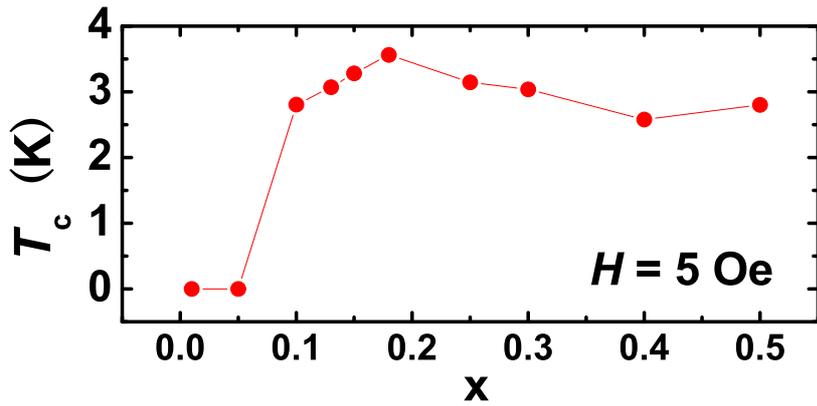


図 3.10: 超伝導転移温度 T_c と Cu の濃度 x の関係。この図で $T_c = 0$ は、超伝導が発現しなかったことを意味する。図は修士論文から引用。

表 3.1: SdH 振動の解析から得られた $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の輸送特性パラメータ。 n はキャリア密度、 F は SdH 振動周波数、 k_F は Fermi 波数、 m^* は有効質量、 v_F はフェルミ速度、 τ_D は緩和時間、そして l は平均自由行程。表の値は修士論文から転載。

Sample (x)	n [cm^{-3}]	F [T]	k_F [\AA^{-1}]	m^* [m_e]	v_F [10^5m/s]	τ_D [10^{-14}s]	l [nm]
0	3.2×10^{19}	165	0.071	0.14	5.77	3.27	18.9
0.03	2.7×10^{20}	394	0.110	0.30	4.22	5.43	24.1
0.10	3.2×10^{20}	392	0.110	0.31	4.08	5.43	22.1
0.20	1.3×10^{20}	348	0.109	0.24	5.00	5.65	28.0

果を、それぞれの図のインセットに示した。FFTの結果より、今回観測された振動は $1/B$ に対して磁気抵抗は一定の周期を持っており、観測された抵抗の振動は SdH 振動と考えられる。また、今回測定した4つの試料については、振動が単一の周期であることがわかった。FFTによって求めた SdH 振動の周波数 F から、Fermi 面の断面積の情報を求めることができ、Fermi 波数 k_F が求まる。さらに、温度を変化させた場合の振幅の減衰度合いと、印加磁場による振幅の減衰度合いを調べることで、有効質量と緩和時間を算出することができる (Dingle plot による解析)。実際に振幅の解析によって算出したパラメータを表 3.1 に示す。表 3.1 からわかるように、Cu 量 x が增大するにつれキャリア数は一旦増加し、 $x = 0.10$ 付近でピーク値 $3.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ を取り、やがて次第に減少に転じるが、SdH の振動周期、有効質量 m^* 、Fermi 波数 k_F は同じ振る舞いを示す。一方、散乱時間 τ_D 、平均自由行程 l は、不純物量が増加しているにもかかわらず増える一方であることは注意を要する。

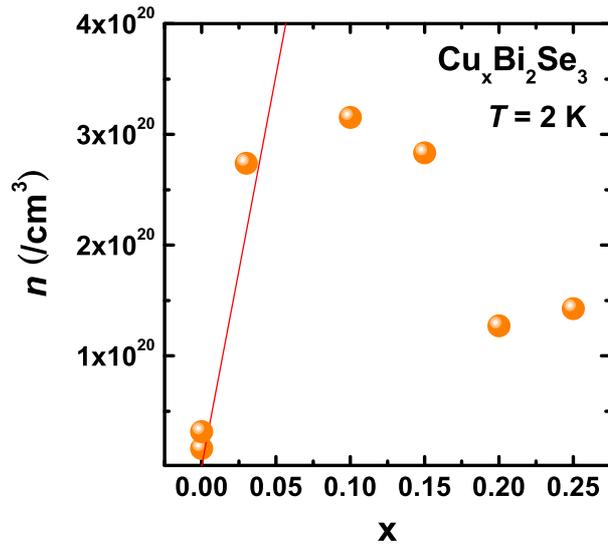


図 3.11: キャリア密度と Cu の濃度 x について。赤線はインターカレーションのモデルから予想されるキャリア密度。図は修士論文から転載。

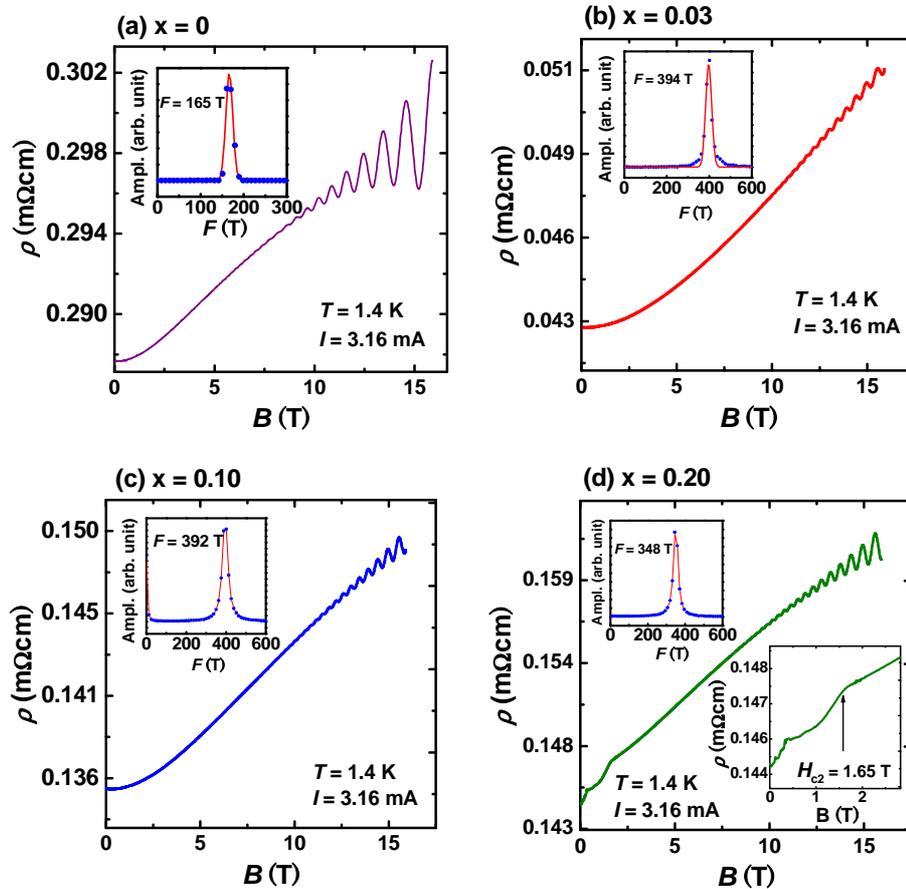


図 3.12: 磁気抵抗の測定結果。図は修士論文から引用。

3.1.6 放射光 XRD 測定と Rietveld 解析

放射光 XRD 測定に用いられた試料について ICP 法による組成分析を行った。その結果を図 3.13 に示す。ICP 分析の結果、Cu は $x = 0.15$ までは仕込み通りの組成であることが確かめられた。 $x = 0.25$ の試料では $x = 0.15$ の試料と同程度の Cu 組成だった。このことはキャリア数の濃度依存性と同じ傾向を示す。従って、キャリア数が $x \sim 0.10$ で減少する現象は、単に Cu が飽和したためでなく、Cu が他の原子（特に Bi）と置換していることを強く示唆している。

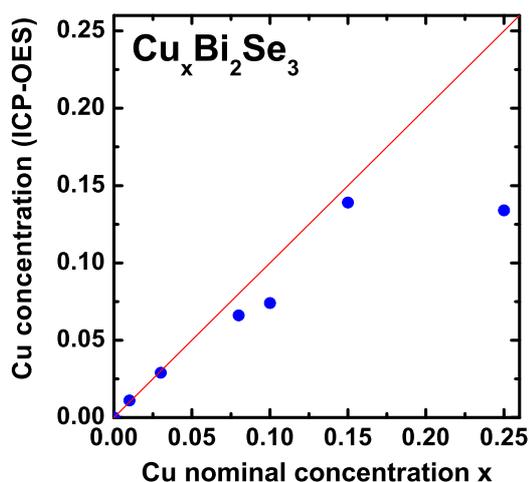


図 3.13: ICP 組成分析の結果。直線は仕込み値通り物質中に Cu がドーピングされたことを示す。修士論文から転載。

Bi_2Se_3 での放射光 XRD データの Rietveld 解析パターンを図 3.14 に示す。図のように、実験で得られたすべての回折ピークは Bi_2Se_3 のモデルから計算された回折ピークと一致した。 R_{wp} 因子は 1.56 % となり、十分な解析精度と言える。同様に Cu を添加した試料についても測定および解析をおこなった。Rietveld 解析によって算出された R 因子や格子定数などの結晶構造のパラメータを表 3.2 にまとめた。表中の z_{Bi} は Bi の z 座標を、 z_{Se} は Se の z 座標を意味する。また、 B_A ($A = \text{Bi}, \text{Se}(1), \text{Se}(2)$) はそれぞれの原子の原子変位パラメータを意味する。

単純に R 因子の観点から評価すると、 $R_{\text{wp}} = 1\text{--}2\%$ であり、すべての試料について十分な精度の解析結果を得られたと言える。これによって、格子定数および原子座標位置といった結晶構造パラメータを表 3.2 のように精密化することができた。格子定数 a 、 c と、結晶構造パラメータから計算した、主要な原子間距離を Cu の添加量に対してまとめた結果を図 3.15 と、図 3.16 に示す。

図 3.15 のように、格子定数は a がほとんど変化しないのに対して、 c は大きく変化し、 $x > 0.15$ では減少した。 c 軸は、 $x = 0.15$ まで増加し、その後減少している。図 3.16 で見積もられている各原子間距離のうち、 $x = 0.15$ まで増加し、その後減少している傾向にあるものは Bi-Cu 間の原子間距離だけである。この対応関係から、 c 軸の変化は、Bi-Cu 原子間距離の変化に影響されていると考えられる。Cu 原子がインターカレートして層間を押し広げ

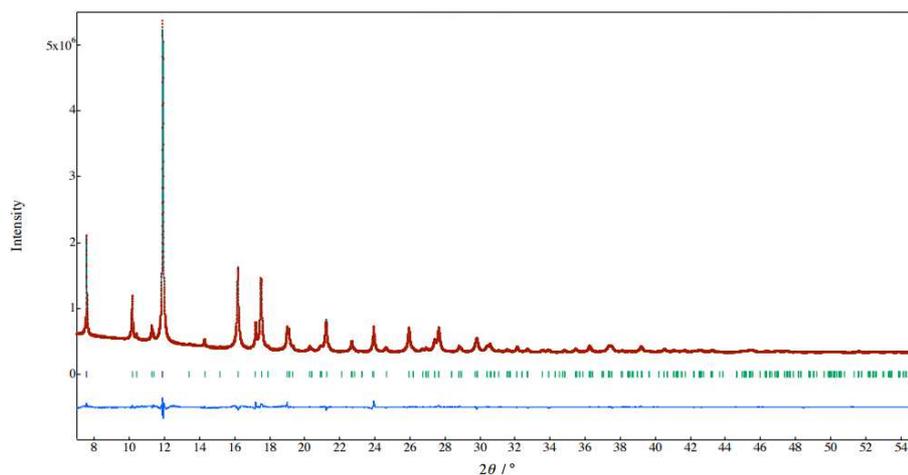


図 3.14: Bi_2Se_3 の放射光 XRD 測定の結果。図の赤点は実験結果で、それに重なる青色の実線は Rietveld 解析による計算強度を示す。中段に示された緑色の印 (|) は Bi_2Se_3 のモデルから計算された回折ピーク位置を示し、下部の青線は解析の残差を示す。放射光 X 線の波長は $\lambda = 0.063035 \text{ nm}$ である。

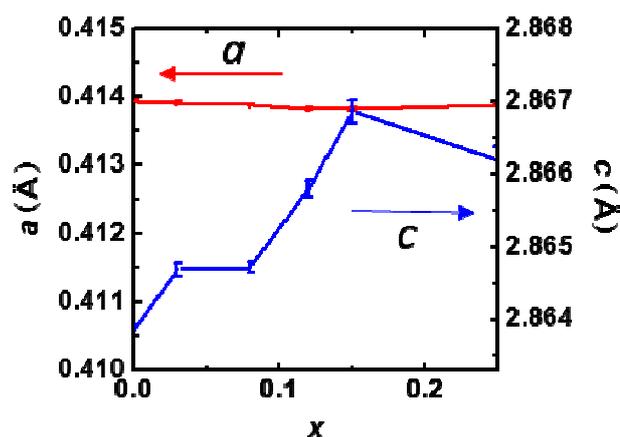


図 3.15: Rietveld 解析から算出された格子定数 a および c 。

ているとき、Bi-Cu 間の距離は伸びる。よって、 $x < 0.15$ の領域で見られた c 軸の増加は、層間へ Cu がインターカレーションしていることを意味する。 $x > 0.15$ で減少したことは、インターカレーションのモデルだけでは説明できない。ICP の分析の結果からは、 $x = 0.15$ も $x = 0.25$ もほぼ同じ量の Cu が導入されていることが確認されている。それにもかかわらず、 c 軸長にこのような差が出る理由は、Cu の入る席が他にも存在していることを強く示唆する。今回の解析で用いた結晶構造のモデルには Cu 原子も含まれている。しかし、Cu の席占有率と原子変位パラメータ B との相関が大きく、Cu の量を精密化することまでは至らなかった。また、Bi の席への置換効果についても考察できなかった。Cu が入り得る席については、今後検討していく必要がある。

表 3.2: Rietveld 解析の結果。

x	0	0.03	0.08	0.12	0.15	0.25
R_{wp}	1.56%	1.47%	1.50%	2.04%	2.34%	2.50%
R_p	1.06%	1.06%	1.03%	1.41%	1.54%	1.74%
R_R	8.64%	9.26%	9.18%	12.25%	15.85%	17.64%
R_B	3.18%	4.05%	3.44%	6.46%	5.46%	7.57%
R_F	1.69%	1.86%	1.44%	2.16%	1.96%	2.73%
R_e	0.16%	0.15%	0.15%	0.14%	0.15%	0.12%
S	9.99	9.99	10.14	14.89	15.33	20.65
a / nm	0.41394 (1)	0.41392 (2)	0.41389 (1)	0.41383 (1)	0.41382 (3)	0.41389 (3)
c / nm	2.86385 (7)	2.86469 (9)	2.86472 (7)	2.86581 (12)	2.86686 (17)	2.86619 (18)
z_{Bi}	0.40066 (2)	0.40057 (2)	0.40067 (2)	0.40050 (2)	0.40029 (4)	0.40062 (5)
z_{Se}	0.21131 (3)	0.21151 (4)	0.21150 (3)	0.21183 (5)	0.21170 (7)	0.21160 (8)
$B_{Bi} / \text{\AA}^2$	0.87 (1)	0.78 (2)	0.92 (1)	0.79 (2)	0.37 (3)	0.33 (3)
$B_{Se(1)} / \text{\AA}^2$	1.17 (4)	0.72 (4)	1.13 (4)	1.10 (6)	0.72 (9)	1.64 (11)
$B_{Se(2)} / \text{\AA}^2$	0.97 (4)	0.94 (4)	1.45 (4)	0.39 (6)	0.4	0.4

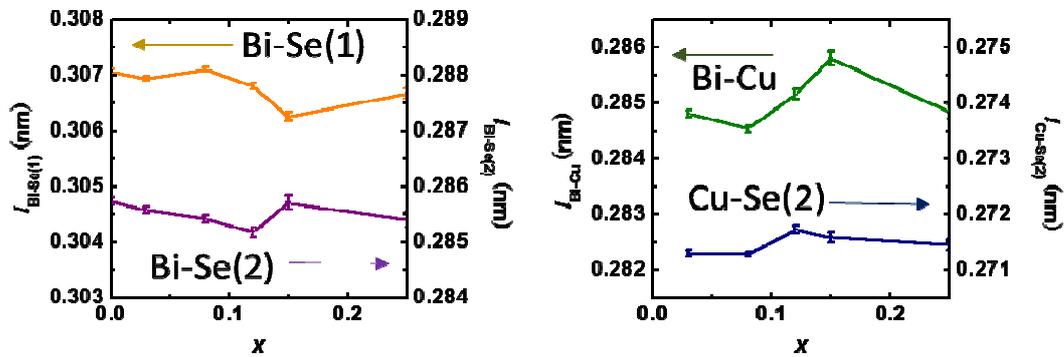


図 3.16: Rietveld 解析から算出された原子間距離の濃度依存性。Bi-Se(1) および Bi-Se(2) (左図)。Bi-Cu および Cu-Se(2) (右図)。図の値は著者の論文から引用 (論文リスト (6))。

3.1.7 考察

Cu の添加によって、SdH 振動数が大きく増大していることがわかった。これは、Cu を添加したことによって、Fermi 面が増大したことを反映していると考えられる。すなわち、Cu が電子キャリアを供給していることを意味し、これは Hall 効果の結果と矛盾しない。有効質量も、Cu の添加によって 0.14 から 0.30 程度にまで大きく増大した。有効質量が増大する原因としては、主に、電子格子相互作用の増加、電子電子相互作用による強相関効果、バンド効果などが挙げられる。このうち、バンド効果ではないことは次のように考察できる。一般にキャリアが電子から正孔へと変化するとき、バンド効果で有効質量が増大する。今回のキャリアはドーピング前後で共に電子であり、さらに ARPES 測定 [49] によって、ドーピングレベルは変化するがバンド構造自体は変わらないことが確認されているため、バンド効果による影響とは考えづらい。現時点では、有効質量が増大した原因は不明である。

放射光 XRD の結果から、Cu は確かに Bi_2Se_3 の層間にインターカレーションしていることを確かめられた。さらに、Cu が高濃度の領域では、 c 軸の伸びが一定となり飽和していること、この領域に達する少し前に既にキャリアが予想されるよりもドーピングされていないことから、インターカレート以外の効果が起こっている可能性が高いという結果が示された。超伝導の発現と、キャリア密度との対応関係を考察する。これは最も難しい問題であるが、キャリア密度の濃度依存性のグラフ中で、どの領域で超伝導が発現するかを図 3.17 に示した。 $x = 0.03$ の試料は 10^{20} cm^{-3} を超える十分なキャリアがドーピングされているにもかかわらず超伝導になっていない。このことは、高温超伝導体のようにキャリア濃度がある範囲で超伝導が発現する様子とは大きく異なっている。即ち、超伝導発現の条件となるようなキャリア密度の閾値が存在しないことを示している。 p 型の銅酸化物高温超伝導体ではちなみに、 CuO_2 1 ユニットあたりの CuO_2 面内の Hall 濃度 p が $0.05 \leq p \leq 0.35$ で超伝導が発現し、 $p = 0.15$ 付近で T_c が最大となる [50]。また、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導は $x > 0.10$ を超える領域において発現している。以上の結果から、キャリアドーピングだけが超伝導発現の条件ではないことが示唆される。

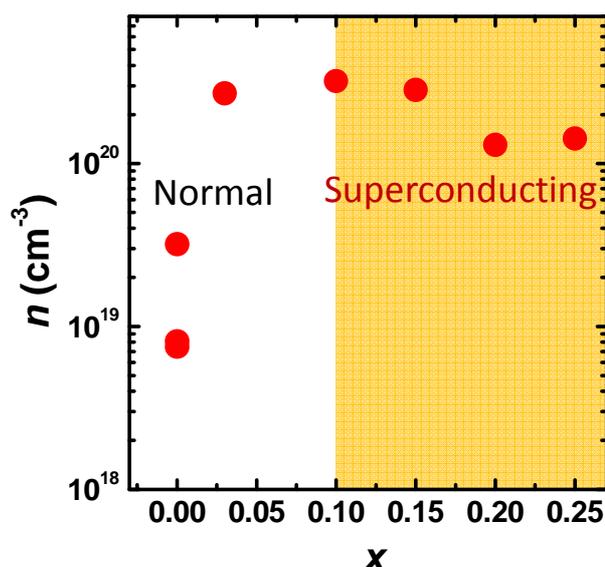


図 3.17: キャリア密度と Cu の濃度 x の相関と、超伝導発現との対応関係。

3.2 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の磁気抵抗の角度変化測定

3.2.1 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Fermi 面の形状

磁気抵抗の量子振動の観測は、Fermi 面の情報を得るために重要な実験手段のひとつである。量子振動の振動周期を、印加磁場の角度を変化させながら測定することで、Fermi 面の形状を調べることができる。 Bi_2Se_3 では明瞭な量子振動が観測されており、Fermi 面の形状についての先行研究も古くから報告されている [51, 52, 53, 54, 55, 56]。近年、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ が $x > 0.1$ 以上で超伝導が発見され、大きな課題と興味を持たれている。この物質の電子状態の研究のため、量子振動の測定がなされている [57, 58, 59, 60]。Lahoud らは、Shubnikov-de Haas (SdH) 振動の解析と角度分解光電子分光 (angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) の測定結果から、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Fermi 面は、Cu の添加によって 3D の Fermi 球から 2D の柱状 Fermi 面へ移行すると報告した [60]。図 3.18 は、SdH 振動数と磁場の印加角度との対応をプロットした図である (文献 [60] から転載)。SdH 振動数は、印加磁場に垂直な Fermi 面の断面積に対応する。そのため、SdH 振動数の角度変化は、Fermi 面の形状を直接反映する。この図では、3 種類のキャリア密度の異なる試料での結果が示されている。 $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料は Bi_2Se_3 、 $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の試料は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ である。キャリア密度が増大すると異方性は増大し、Cu の添加によって $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までキャリア密度が増大した試料では、 $\theta > 55^\circ$ の高角側で振幅が小さくなり観測できなくなってしまふ。これは、Fermi 面が 2 次元的な柱状 Fermi 面へと転移し、断面積が発散したためであると Lahoud らは解釈した。

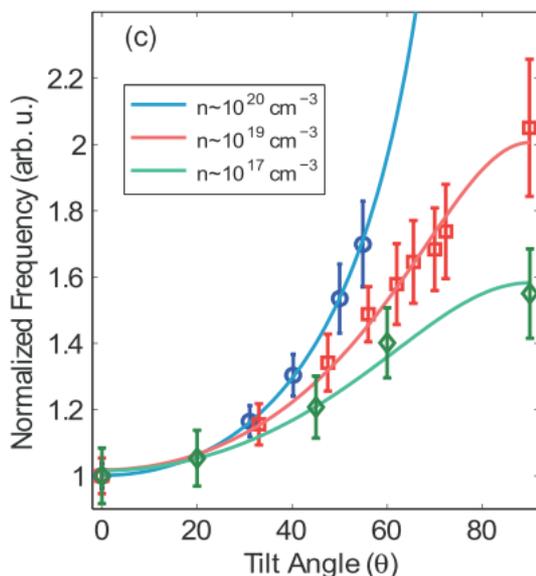


図 3.18: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の SdH 振動数と磁場の印加角度との関係。図は [60] から転載。

これに対し、Lawson らは、dHvA 振動の解析から同様の異方性の評価を報告している [59]。論文中から引用した異方性を表す図を図 3.19 に示す。この図ではすべての試料が $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で、それぞれの試料はキャリア密度が異なる。4a、4b、1、3 の試料のキャリア密度は $\sim 10^{19}$ のオーダーであるが、2 と 5 の試料はキャリア密度が $\sim 10^{20}$ のオーダーまでドーピングされて

いる。彼らの結果を見ると、キャリア密度の高い試料では、高角側で振動が観測できなくなっている。この結果はLahoudらの結果と同様の結果であるが、Fermi面が2次元化したと結論付ける実験結果としては不十分であるとLawsonらは述べている。彼らは、2次元ならば本来は2種類観測されるはずの振動数が1種類しか観測されていないという問題点を指摘し、熱起電力などの次元性に影響を受ける物理量の観測が、2次元性の議論には必要であると今後の展望を提示している [59]。

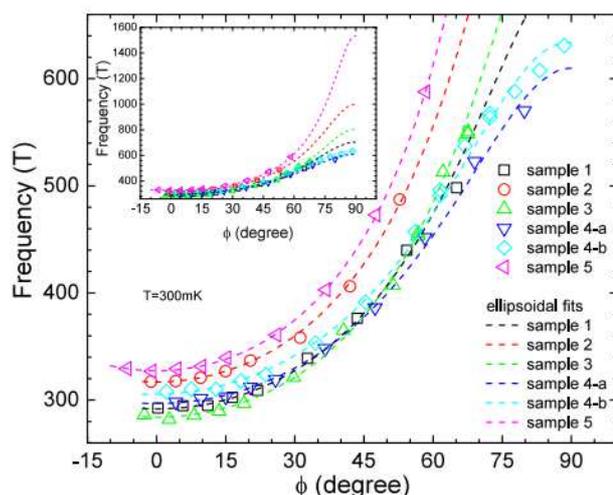


図 3.19: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の dHvA 振動数と磁場の印加角度との関係。図は [59] から転載。

以上のように、Cu の添加により大きく Fermi 面の異方性が変化しているとする考え方もっともらしい。しかしながら、Cu を添加したことで Fermi 面の異方性が変化した理由については完全にはわかっていない。そこで本研究では、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における Fermi 面の異方性と超伝導との関連性を明らかにするために、Cu の添加によって Fermi 面の異方性が変化した原因を調べることを目的として実験を行った。Cu を添加したことで起こる効果のうち、Fermi 面の異方性に大きく影響を与えるであろう効果は大きく次のふたつある。ひとつはキャリア数を増大させる効果、もうひとつは c 軸を伸ばす効果である。本研究では、このどちらの効果が Fermi 面の異方性に影響を与えているのかを調べるために、 Bi_2Se_3 と $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のふたつの試料の量子振動を観測した。

3.2.2 実験方法

測定に使用した単結晶は溶融法によって育成した。育成条件は次の通りである。まず、原料粉末となる Bi (99.9999%)、Se (99.999%)、Cu (99.99%) を化学量論比で混合し、石英管に真空封入した。混合物を 850°C まで加熱し、 650°C まで徐冷した後、氷水で急冷した。得られた単結晶は、XRD 測定によって目的物質ができていることを確かめた。XRD 測定の結果からは、試料に Cu が添加されたことを c 軸長の変化として確認した。また、Cu が添加されていることを確かめるために、EPMA による定性分析も行った。磁気抵抗測定に使用する試料は、単結晶を劈開し、矩形に加工した後、銀ペーストと銅線によって 4 端子を形成した。東京大学物性研究所金道研究室の非破壊型パルスマグネットを使用して、温度 4.2 K 、磁場は最大で 55 T の下で磁気抵抗を測定した。必要に応じてコンデンサーバンクの

投入電圧を切り替え、7 T、20 T、40 T、55 T の4段階で印加磁場を調整した。また、角度依存性の測定のために、プローブに搭載されているメカニカルなローテーターを利用した。ここで、角度は c 軸方向と磁場方向のなす角を θ とし、 $c \parallel B$ のときを $\theta = 0^\circ$ とする。抵抗は直流で測定し、電流反転させて2回ずつ測定することで、接触抵抗を差し引いた。電流方向は磁場方向と垂直な横磁気抵抗の配置とし、測定する電圧信号はアンプで100倍に増幅して計測した。Fermi面の異方性は、 k_F^z/k_F^x によって評価する。SdH振動の振動数、 F は Onsager の関係より、Fermi面と磁場との断面の面積、 A に比例し、 $F = \frac{\hbar}{2\pi e} A$ と表される。

ここで、 Bi_2Se_3 の Fermi 面は楕円型になることが知られている。楕円型の Fermi 面を仮定するとき、磁場と直行する Fermi 面の断面は円になるので、 $A = \pi k_F^2$ によって Fermi 波数 k_F が求まる。 $\theta = 0^\circ$ のときの SdH 振動数 F が k_F^x ($k_F^x = k_F^y$) に対応する。 $\theta = 90^\circ$ のとき、磁場と直行する Fermi 面の断面は楕円になる。よって $\theta = 90^\circ$ のときの断面積は $A = \pi k_F^x k_F^z$ と表される。

3.2.3 組成分析

図 3.20 (a) は単結晶 Bi_2Se_3 と $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の XRD の結果である。図のように、 $(00l)$ 面からの反射が得られた。この結果から、 c 軸の格子定数は、それぞれ $c = 28.63 \text{ \AA}$ 、 $c = 28.67 \text{ \AA}$ と算出された。Cu を加えた試料では、母物質と比較して c 軸が伸び、その変化は、回折ピークが低角側にシフトしていることから読み取れる。図 3.20 (b) のグラフは、特に $(0, 0, 15)$ のピーク付近を拡大した図である。 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のピークは、 Bi_2Se_3 と比べて、低角側に約 0.1° シフトしている。これは、格子が伸びたことに対応する。

図 3.20 (c) は、EPMA による定性分析の結果を示している。Cu のピークは、 0.154 nm の波長のところに Cu の存在を示すピークを観測した。以上の c 軸長の変化、EPMA の結果から、本実験で用いた $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の試料には Cu が添加されていることが確かめられた。Cu が存在すること自体は確かに確認できたが、Cu の量に関しては部位による違いが大きかったため、ここでは Cu 量に関する定量的な議論は省略する。

3.2.4 磁気抵抗測定

Bi_2Se_3 と $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の単結晶を用いて、 $\theta = 0^\circ$ の場合の磁気抵抗の結果を図 3.21 に示す。抵抗は磁場の増大に応じて二次関数的に増大した。磁気抵抗が二次関数的に増大するのは、Lorentz 力の影響による磁気抵抗であると考えられる。10 T 以上の高磁場領域においては、いずれの試料についても、磁気抵抗の振動構造が観測された。ここで、測定された磁気抵抗率の微分を磁場の逆数に対してプロットしたものが図 3.22 (a) (c) である。磁場の逆数に対して単一周期の振動となることから、ここで観測された振動構造は Schubnikov-de Haas (SdH) 振動と考えられる。図 3.22 には、磁気抵抗角度依存性の結果をまとめた。 θ が大きくなると、量子振動の振幅は小さくなり、振動の検出が困難になった。低い磁場で振動が観測されなかった場合、印加磁場を強くして再度測定し、できる限り振動が検出できるように印加磁場は適宜調整した。得られた SdH 振動 (図 3.22(a)(c)) の振動数を、高速 Fourier 変換 (FFT) によって求めた。各角度における FFT の結果を図 3.22(b)(d) にまとめた。これらの図に示すように、角度 θ の増加につれ、FFT 振動数が増加していく振る舞いが見られる。これは、楕円型の Fermi 球が k_F^x 方向よりも k_F^z 方向の方が断面積が大きいことを反映している。 Bi_2Se_3 と $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のいずれの場合にも $\theta = 90^\circ$ の場合には FFT 解析

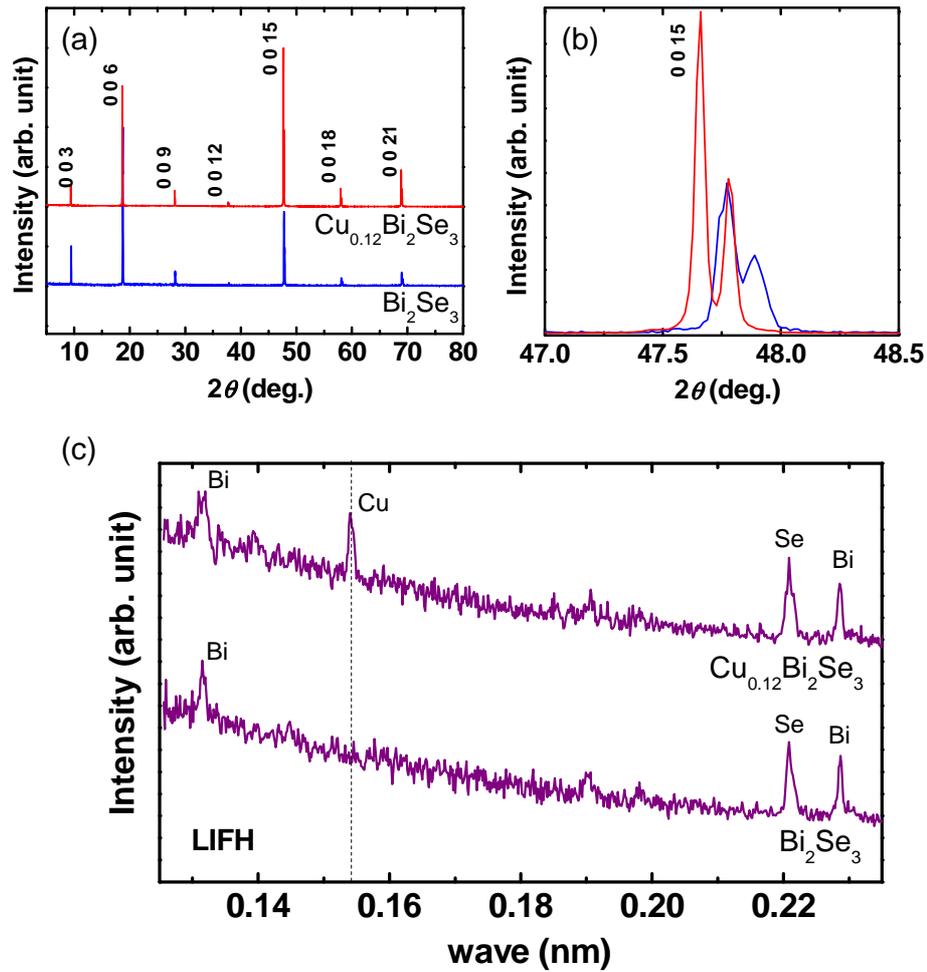


図 3.20: (a) Bi_2Se_3 と $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の単結晶 XRD の結果。(b) 単結晶 XRD の結果のうち、最強ピークである (0, 0, 15) ピーク周辺を拡大したもの。(c) Bi_2Se_3 と $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の EPMA 組成分析の結果。0.154 nm のところに Cu の存在を示すピークが確認された。

でピークを得ることができなかつた。90°での測定データは、他と比較してS/Nが悪かつたため、振動を解析できなかつたのは、測定精度の問題によるところが大きいと思われる。

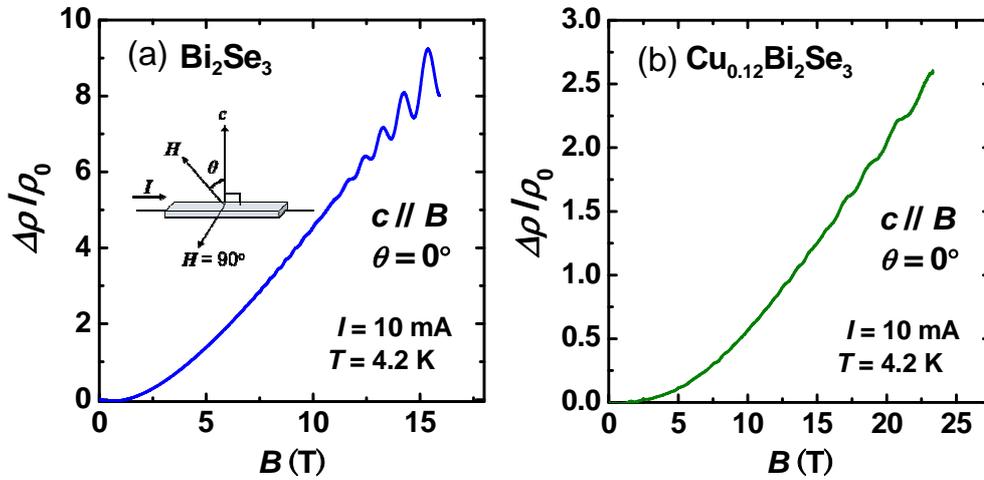


図 3.21: $\theta = 0^\circ$ のときの (a) Bi_2Se_3 と (b) $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の磁気抵抗の結果。(a) のインセットは、試料の c 軸報告と磁場方向および θ の位置関係を表している。

3.2.5 Fermi 面の異方性の解析

本項では、SdH 振動の結果をもとに Fermi 面の形状を解析する。まずは SdH 振動の起源となっているのが、バルクの伝導帯と、表面 Dirac コーンのどちらのバンドが作る Fermi 面であるかを判断するために、次元性を調べた。

まず、もし伝導に寄与している電子系が 2 次元的であるならば、振動周期は磁場の印加方向には依存しないはずである。図 3.23 は、それぞれの試料で観測された SdH 振動の結果を、 $1/B\cos\theta$ に対してプロットした図である。図中の点線は、 $\theta = 0^\circ$ における極大値の位置を表している。すなわち、点線の間隔は $\theta = 0^\circ$ での振動周期に対応している。 θ を変化させていくと、極大の位置が $\theta = 0^\circ$ のときからずれはじめ、周期も変化していた。この結果より、少なくともこの実験に使用した試料では電子系は 2 次元的ではないと言える。

図 3.24 は FFT により求めた SdH 振動数 F と θ との関係をもとめたものである。このグラフより、Fermi 面の形状を 3D の楕円型 Fermi 面と想定して、 F - θ の結果を次のような楕円の関数でフィッティングした。このフィッティングでは Fermi 面が k_F^y 方向に長い楕円型であることを想定している。ここで、 a はフィッティングパラメータで、 $a = k_F^y/k_F^x$ と表され、楕円の異方性を反映する。

$$F(\theta) = F_0(\cos[\theta]^2 + (a)^2 \sin[\theta]^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

図 3.24 に実験とのフィッティングの結果を示す。今回観測された F - θ の関係は、楕円型の 3D-Fermi 面のモデルでよくフィッティングできた。フィッティングパラメータ a から見積もられた異方性 k_F^y/k_F^x の値は Bi_2Se_3 、 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ でそれぞれ、2.14、2.11 と導かれた。 Bi_2Se_3 の $\theta = 0^\circ$ での F は 188 T だったので、 $k_F^x = 0.75 \text{ nm}^{-1}$ と求められた。同様にして $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の場合 $F = 194 \text{ T}$ より $k_F^x = 0.76 \text{ nm}^{-1}$ と求まった。これより、今回の試料はほ

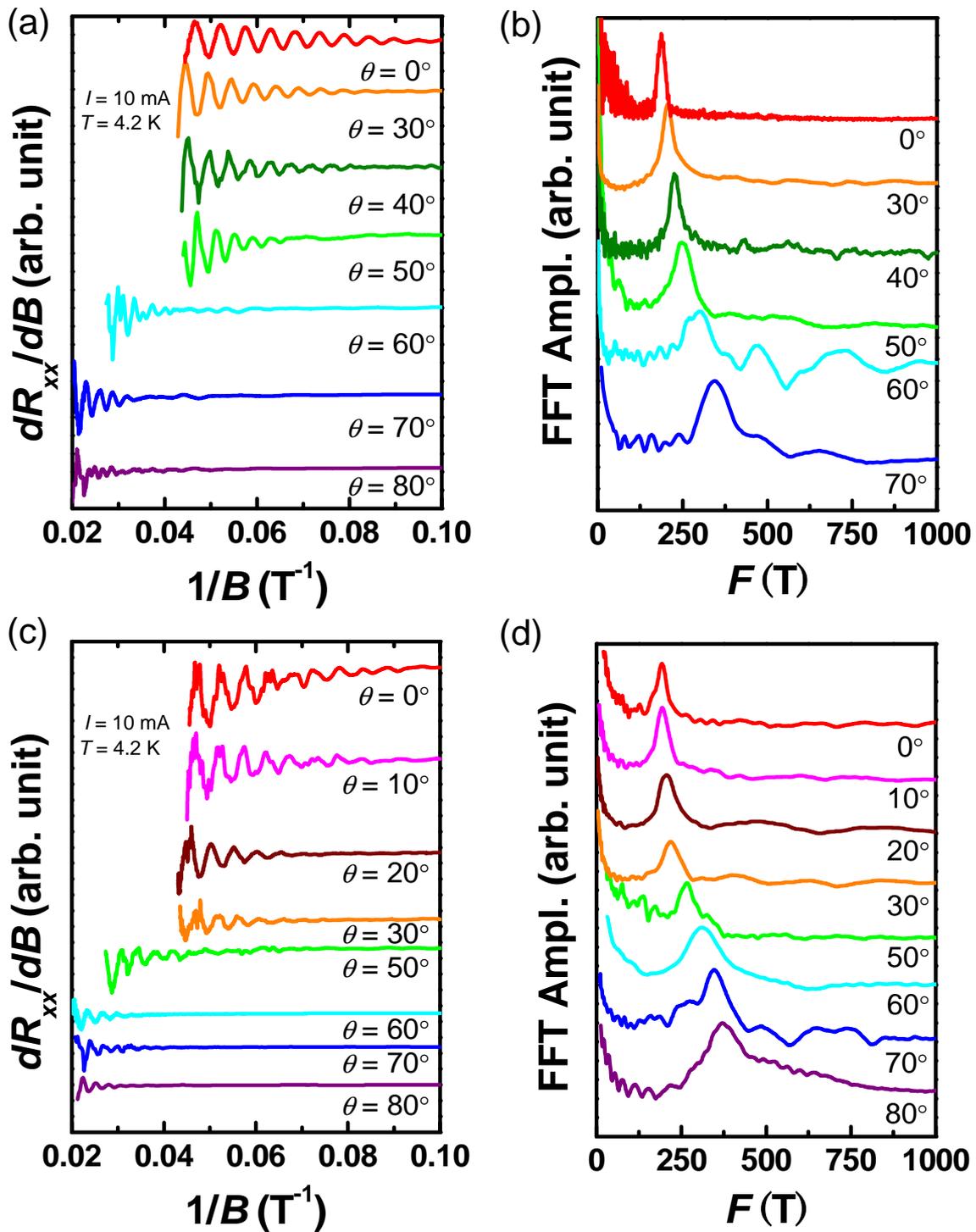


図 3.22: (a) Bi_2Se_3 と (c) $Cu_{0.12}Bi_2Se_3$ の磁気抵抗の SdH 振動の角度依存性。各角度ごとに磁気抵抗の微分を $1/B$ に対してプロットした。(b) と (d) は各角度における SdH 振動の FFT 結果。

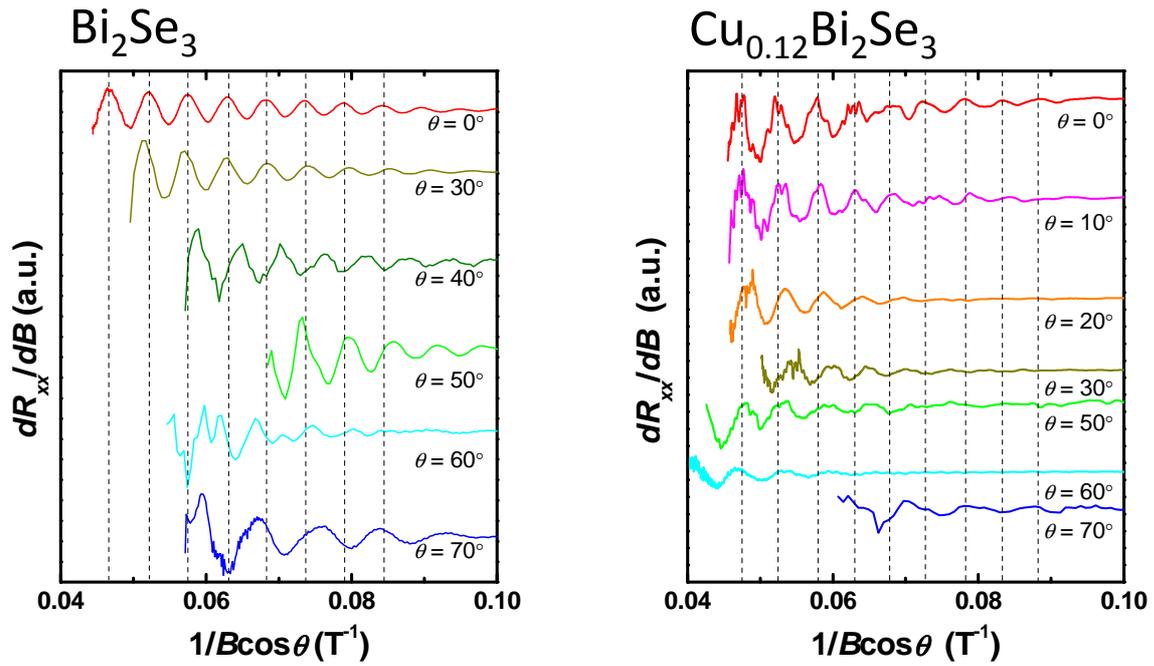


図 3.23: SdH 振動の $1/B\cos\theta$ に対するプロット。点線は $\theta = 0^\circ$ における極大位置を示す。

ほぼ同じ大きさの Fermi 面を持つことがわかった。ここで、Fermi 面の囲む範囲は、キャリア数に直接対応する。よって、キャリア密度 n は次式で表される。

$$n = \frac{1}{3\pi^2} k_F^x k_F^y k_F^z \quad (3.2)$$

この式よりキャリア密度を求めると、 Bi_2Se_3 で $3.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった。今回の試料は、キャリア密度がほぼ同じ試料であることがわかった。

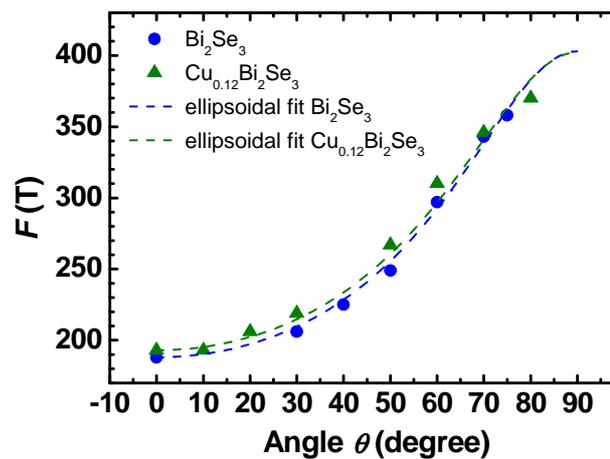


図 3.24: SdH 振動数の磁場印加角度 θ 依存性。点線は楕円の式 (式 3.1) によるフィッティング結果。

3.2.6 考察

Fermi 面の異方性は Cu の添加前後でほぼ同様の値を示した。c 軸長が大きく異なっていたにも関わらず、Fermi 面の異方性に大きな変化は現れなかった。よって、Cu が結晶中に入って格子を伸ばした効果は、Fermi 面の異方性にはほとんど影響を与えないということが言える。また今回の試料は、キャリア密度が同程度だった。以上の結果は、Cu が添加されていても、キャリア密度が同程度であれば異方性が同じ程度であることを示している。Fermi 面の異方性は、キャリア数にのみ依存することが推察される。なお、本実験で用いた $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ が Bi_2Se_3 とキャリア密度が同等になった理由についてはわかっていない。可能性としては、試料ごとに Se の欠損量が違うこと、Cu が Bi の位置に置換していることが挙げられる。Cu が Bi の位置に置換するとき、Cu はアクセプターとして働く。これらの効果から、Cu を添加した試料であっても、母相と同程度のキャリア密度を持つ試料が実現する可能性は十分あると考えられる。この推察についての考察を深めるために、これまで得られている先行研究の異方性の大きさを表 3.3 にまとめた。さらに、この表の結果を図 3.25 にプロットした。それぞれの点は、キャリア密度と、SdH の角度変化測定から得られた異方性の値との関係を示している。これらの論文では、楕円のモデルを用いて解析しており、よいフィッティング結果を得ている。また、何も添加していない純粋な Bi_2Se_3 についても、キャリア密度と Fermi 面の異方性との間には比例関係があることが見て取れる。さらに、Fe をドーピングしたケースでも、キャリア密度と Fermi 面の異方性との相関は同様の比例関係の上に乗った。異方性の変化はドーパントによらないことが示唆される。単純なキャリアドーピングによって Fermi 面の異方性が変化することは、純粋な Bi_2Se_3 のケースでは Hyde らによって既に議論されている [52]。彼らによれば、Fermi 面の変形は、ブリルアンゾーン境界に Fermi 面が近づいたことによるものとされている。 Bi_2Se_3 のブリルアンゾーンは異方的であり、キャリアがドーピングされて Fermi 球が増大すると、 k_F^z 方向で先にブリルアンゾーン境界に近づくことになる。ドーピングのない純粋な Bi_2Se_3 のケースでは、これが Fermi 面の異方性を変化させていると考えられている [52]。いずれにしても、Cu などの元素のドーピングを施していない純粋な Bi_2Se_3 試料についても、キャリア数の違いで異方性が変化することは実験事実として報告されている。

また、Cu を添加したことで、移動度は小さくなっている。量子振動の振幅は図 3.21 を見ても明らかに小さくなっている。角度が大きくなると、振動はさらに見えにくくなっていく。このような状況で、振動の消失が Fermi 面の発散によるものかどうかの判断は、慎重な議論が必要である。

表 3.3: Fermi 面の異方性

sample	n (cm ⁻³)	k_F^x (nm ⁻¹)	k_F^z/k_F^x
Bi ₂ Se ₃	3.1×10^{19}	0.75	2.14
Cu _{0.12} Bi ₂ Se ₃	3.2×10^{19}	0.76	2.11
Bi ₂ Se ₃ [51]	1.7×10^{18}	-	1.54
Bi ₂ Se ₃ [53]	5×10^{18}	-	1.65
Cu _{0.07} Bi ₂ Se ₃ [57]	6×10^{18}	0.51	1.67
Bi ₂ Se ₃ [61]	3.67×10^{19}	-	1.8
Fe-doped Bi ₂ Se ₃ [61]	5×10^{18}	-	2.1
Fe-doped Bi ₂ Se ₃ [61]	6.46×10^{18}	-	2.5
Bi ₂ Se ₃ [60]	$\sim 10^{17}$	-	1.4
Bi ₂ Se ₃ [60]	$\sim 10^{19}$	-	1.8–2.1
Cu _x Bi ₂ Se ₃ [60]	$\sim 10^{20}$	-	∞
Cu _x Bi ₂ Se ₃ [59]	5.93×10^{19}	0.95	2.06
Cu _x Bi ₂ Se ₃ [59]	7.65×10^{19}	0.93	2.83
Cu _x Bi ₂ Se ₃ [59]	1.05×10^{20}	0.98	3.16

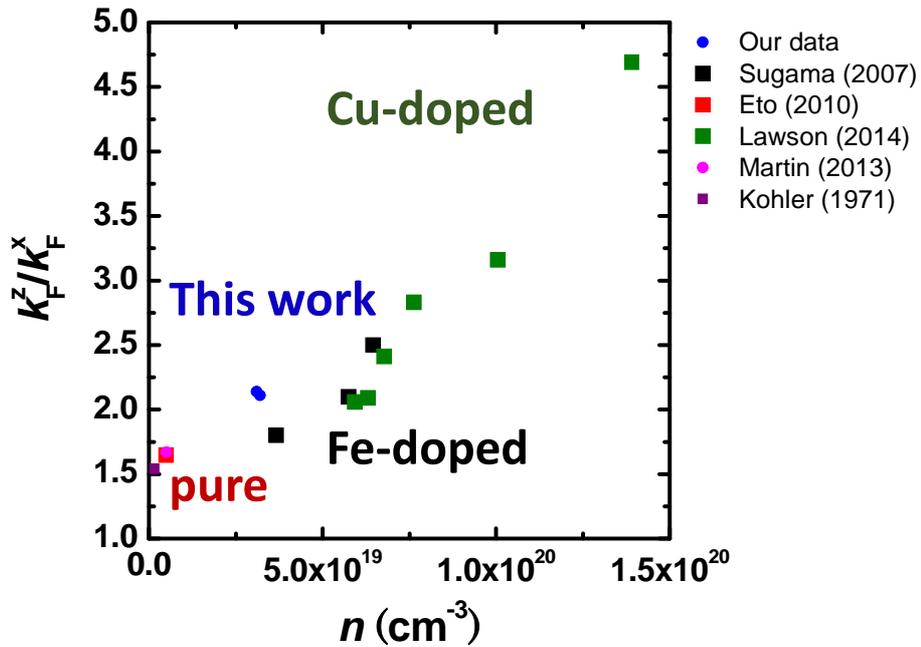


図 3.25: Fermi 面の異方性 k_F^z/k_F^x と、キャリア密度 n の関係。

3.3 多結晶 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の合成

3.3.1 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の育成条件

2010年に $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導が発見された当初は、ゼロ抵抗は確認されておらず、超伝導の体積分率も 20 % 程度の試料しか得られていなかった [19]。これまでの研究によって、電気化学的手法や、前駆体を用いた 2 段階合成法 [23] など、育成条件の工夫によって超伝導体積分率は改善され、熔融法で最大 56 % [24]、電気化学的手法では 70 % の体積分率が得られている [25]。ここで注意することは、電気化学的処理によって Cu を挿入するだけでは超伝導は発現せず、アニール・クエンチのプロセスを経てはじめて超伝導になることである。なぜ電気化学的処理だけでは超伝導が発現しないのか、またアニール・クエンチがどのような効果を担っているのかについては未だ不明である。Kondo らの研究 [23] でも、クエンチ温度の違いによって体積分率が大きく異なるという結果が示されている。また、Schneeloch らによる熔融法を用いた合成でクエンチ温度依存性を調べた研究からも、クエンチ温度による超伝導体積分率の違いが実験的に示されており、クエンチのプロセスが本物質の超伝導発現に本質的に重要であると結論している [24]。クエンチの効果を探り、新たな反応経路の可能性を拓くために、アニール・クエンチのプロセスのみで $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を合成することを考えた。これまでで最大の体積分率を持つ試料は電気化学的処理の後に 560 °C で 2 時間アニールした後、クエンチしている。そこで、この 560 °C で 2 時間のアニールプロセスのみで試料を合成し、その超伝導特性を調べた。

3.3.2 実験方法

多結晶試料は、粉末原料 Bi、Se および Cu を $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の組成比になるように混合して石英管に真空封入したものを、560 °C で 2 時間焼結した後に急冷することで合成した。試料の超伝導特性は、SQUID による磁化測定と、He クライオスタットを用いた抵抗の温度依存性測定によって調べた。抵抗測定のため、銅線を 4 端子法の配置となるように銀ペーストで試料上に直接固定した。合成した試料に含まれる相を調べるために、試料を粉末化して XRD を測定した。各測定に用いた試料は、得られた焼結体の一部分を取り出して特に成型せずに測定に用いた。

3.3.3 焼結体試料の物性測定結果

図 3.26 は、合成した $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の焼結体試料の写真である。



図 3.26: $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の焼結体の写真。

合成した $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 焼結体試料の磁化と電気抵抗の温度依存性を測定した結果を、図 3.27 に示す。左側の図は、磁気帯磁率測定の結果である。3 K 付近でマイスナー効果とみられる反磁性への転移が観測された。右側の図は、電気抵抗の測定結果である。図に示したように、超伝導転移のオンセットは 4 K で、ゼロ抵抗を示す温度は 2 K であることを確認した。転移幅は約 2 K の幅を持ってブロードだった。なお、本実験では試料を Hall バー状に成型していないため、正確な抵抗率は求めることができず、本図では抵抗値のままプロットしている。

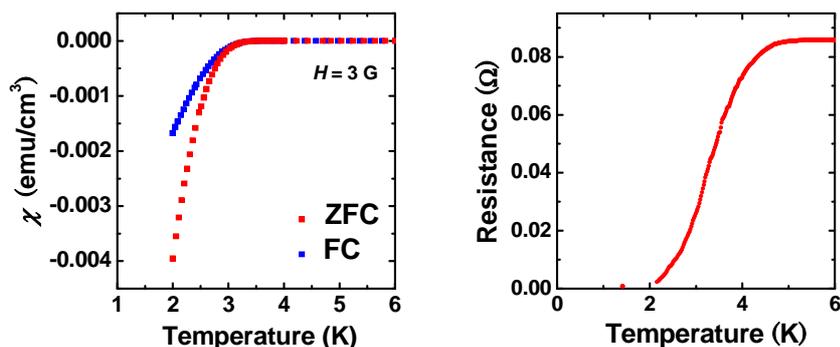


図 3.27: 焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の磁気帯磁率の測定（左図）と T_c 付近の電気抵抗測定の温度依存性（右図）の結果。

同じ試料の 5 T までの抵抗の磁場依存性を 1.4 K 下で測定した。結果を図 3.28 に示す。磁場の印加によってゼロ抵抗から有限の抵抗へと転じたことは、今回観測された抵抗の転移が超伝導由来であることを支持している。磁場の大きさが 2 T のところで抵抗の急激な上昇は収まった。2 T で完全な常伝導状態に転移したと言える。

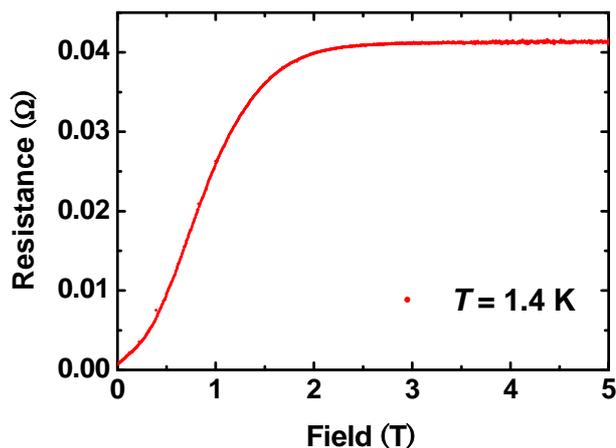


図 3.28: 焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の抵抗の磁場依存性。 $B = 0 \text{ T}$ のときはゼロ抵抗を示している。印加磁場を増大させていくと、臨界磁場を超えた部分で超伝導状態は壊れていき、徐々に有限の抵抗が現れる。 $B = 2 \text{ T}$ 付近では完全な常伝導状態に転移した。

XRD 測定の結果、図 3.29 で矢印で示したように Bi_2Se_3 からの回折として指数付けでき

ないピークを観測した。特に、 30.4° 付近に Bi_2Se_3 由来ではない最も強いピークが現れた。このピークは、前章の実験で、仕込み量を増やした際に現れた不純物ピークと同一のものである。

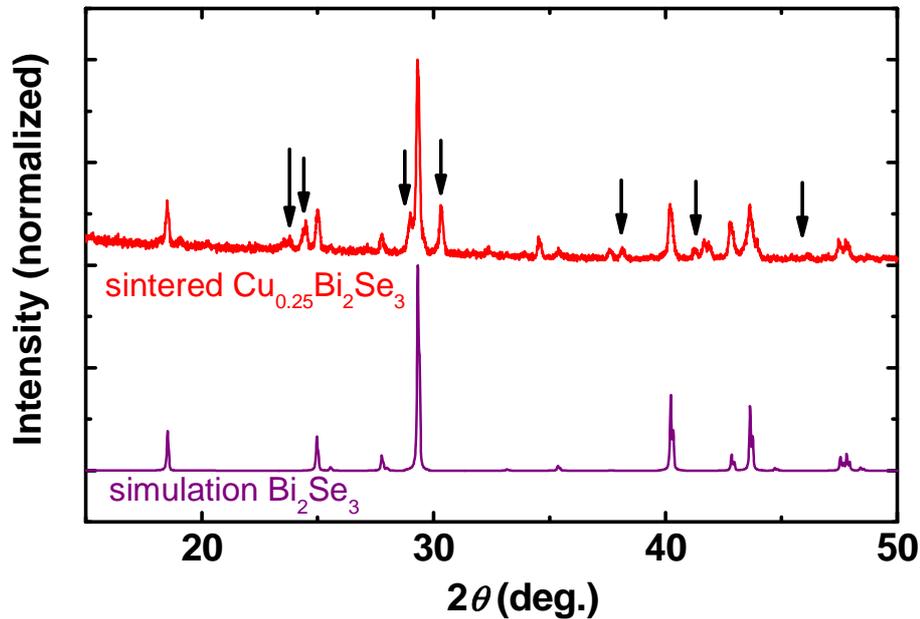


図 3.29: 焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の XRD 結果。下側の紫色のラインは、理想的な Bi_2Se_3 の結晶構造をもとにした回折パターン計算強度。図中の矢印は、 Bi_2Se_3 の構造からは指数付けできない回折ピーク位置を示す。

30.4° 付近にピークを持つ相と超伝導との関係を探るために、組成を変えてこのピークが強く出る条件を探した。その結果、仕込み組成で $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の試料で、 Bi_2Se_3 の最強ピークを上回る強度の該当ピークを観測した。図 3.30 は、焼結体試料の XRD 測定の結果である。図のように、 30.4° 付近に強い回折ピークを観測した。この $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の電気抵抗を測定した結果を図 3.31 に示す。図のように、超伝導転移は観測されなかった。

本実験で合成する試料は、 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の組成で仕込んだが、実際に得られた焼結体には Bi_2Se_3 の結晶構造とは異なる別の相を含むことが XRD の結果からわかった。結果的にこの相の同定には至っていないが、対照実験として、仕込み組成で $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2$ および $\text{Cu}_{0.25}\text{Se}_3$ となる試料をそれぞれ同様の条件により合成し、比較した。実際に合成した $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2$ および $\text{Cu}_{0.25}\text{Se}_3$ の XRD 測定の結果が、図 3.32 である。いずれの試料の回折パターンも、 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のものとは大きく異なる。特に 30.4° 付近のピークは観測されなかった。ここで、得られたこのピークに対する焼結体が何であるかは同定できなかった。

$\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2$ の抵抗測定の結果を図 3.33 に示す。図のように、金属的な抵抗の現象は見られたが、超伝導転移は見られなかった。 $\text{Cu}_{0.25}\text{Se}_3$ については、試料が絶縁体であったため電気抵抗を測定することはできなかった。このように、対照実験として用意した試料は、いずれも超伝導にならなかった。

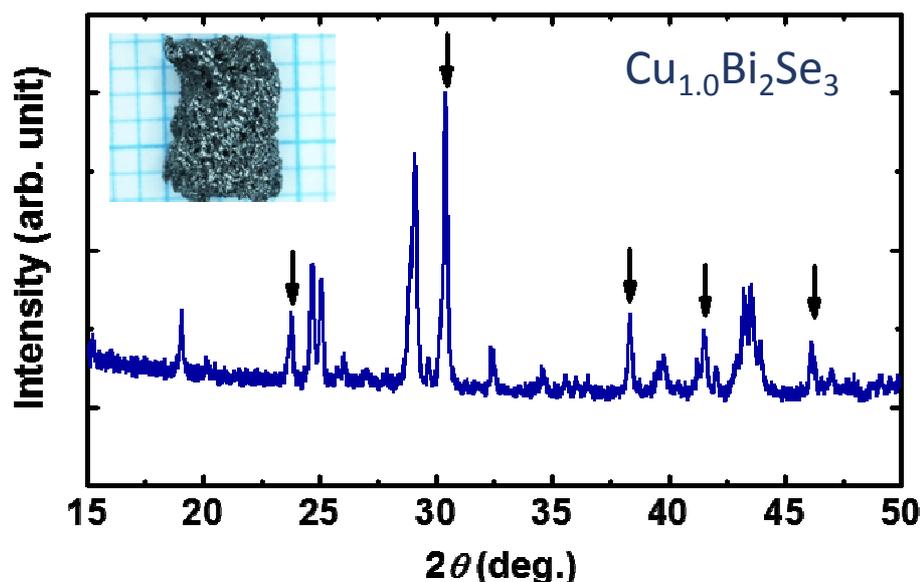


図 3.30: $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の XRD 結果。左上のインセットは試料の写真。

3.3.4 考察

焼結体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ でゼロ抵抗が観測されたが、現時点でもその原因について、またその超伝導相が何であるかもはっきりとはわかっていない。以下の考察は推論を多く含むが、現時点で考えられる可能性について述べる。まず、従来考えられていたものと同様の $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 相が超伝導となる場合について考える。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ は経時劣化することが知られている。どのように劣化が進むかは自明ではないが、Cu 原子が層間を動いている可能性については例えば Kriener ら [22] によっても考察されており、Mann ら [30] は STM での Cu 位置の詳細な測定やシミュレーションによって、Cu が拡散していく経路を具体的に示している。もし Cu が層間を移動している場合、 Bi_2Se_3 の粒径が小さいほど、拡散を抑えられることになる。このような推論を認めるならば、多結晶にしたことで Cu の移動できる範囲が抑制され、結果として多結晶全体では超伝導の電流パスが繋がりやすくなったと考えることができる。これを確かめるためには、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の経時劣化について詳細に調べる必要がある。

他の可能性としては、合成の際に融点以上まで昇温しなかったことで、超伝導相の生成を妨げる不純物相の生成を避けることができたという可能性が考えられる。Kondo らによる二段階合成法 [23] では、CuSe を前駆体として使うことで、安定相である Cu_2Se 相の生成が抑制されている。彼らは、融点が 1113°C と高い Cu_2Se 相の生成が超伝導相の生成にとってマイナスに働くと考察しており、 Cu_2Se 相の生成を避けるために前駆体を利用している。Cu の割合が Se の量に対して 25%程度するとき、Cu-Se の相図によれば Cu_2Se 相は 523°C 以上の温度で生成しはじめることが読み取れる。原料を 800°C 以上の高温まで加熱すれば、 Cu_2Se 相が生成しやすくなると予想される。もしこの説を認めるならば、比較的低温で合成したことで、 Cu_2Se の生成が抑制され、超伝導相ができやすくなったと考えることもできる。

続いて、不純物相が超伝導相となっている可能性について考察していく。焼結体試料の X 線回折パターンは、単純な Bi_2Se_3 のパターンのみからは指数付けできないピークが数多く存在した。ここでは、考え得る相の可能性を挙げ、それらの回折パターンと、今回得られた実験結果とを比較する。Cu と Bi と Se の 3 元素の組み合わせで合成できる化合物は、

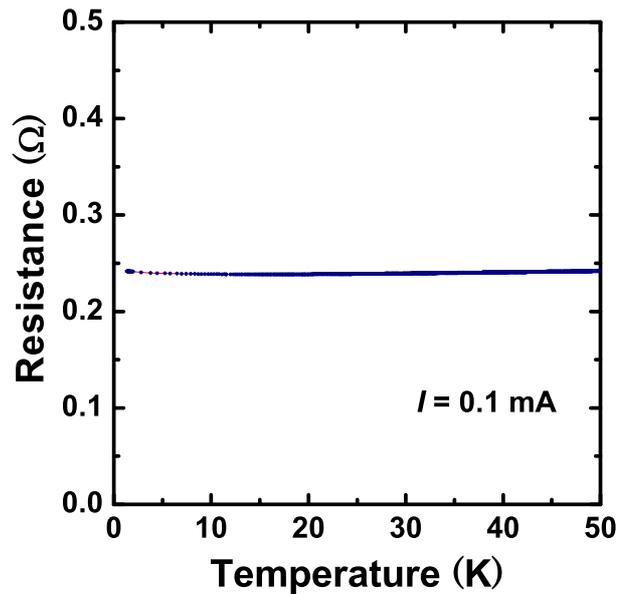


図 3.31: $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の電気抵抗の温度依存性の測定結果。

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 以外にも数多くの相が存在する [62]。このうち、 CuSe_2 は 2.4 K で超伝導となることが報告されている [63]。結果の項でも既に述べた通り、 $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ から指数付けできない強い不純物相ピークが観測されている。そこで図 3.34 において、Krill らの報告を参照して得られた CuSe_2 の回折ピーク位置と、 $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の実験結果とを比較した。30.4° 付近の強いピークは CuSe_2 のものではなく、また CuSe_2 の最強ピークも実験結果からは観測されていないことがこの図から確認できる。よって、ここで得られた副相が CuSe_2 である可能性は低い。

もうひとつ考え得る相として、 Bi_2Se_3 の高圧相が挙げられる。 Bi_2Se_3 は高圧下で超伝導転移することが報告されている [64]。 Bi_2Se_3 の圧力相の結晶構造については例えば Vilaplana ら [65] や、Zhao ら [66] の報告が詳しい。Zhao らの実験結果によれば、常圧下で安定な $R\bar{3}m$ の対称性を持つ I (A) 相の Bi_2Se_3 は、10.4 GPa 以上の圧力を印加することによって $C2/m$ の対称性を持つ II 相へと転移しはじめ、さらに 24.5 GPa 以上の圧力下では $I4/mmm$ の対称性を持つ III 相へと転移しはじめることが報告されている。この高圧相での超伝導転移温度は、II 相では 0 K から圧力印加に伴って 7 K まで徐々に増加していき、III 相に入ると 7 K で一定となる。したがって、高圧相である Bi_2Se_3 の II 相が実現しているとする、結晶構造にかかる圧力効果の大きさによっては 3 K 程度の T_c を持つ超伝導が発現する可能性がある。Zhao らの論文 [66] から引用した結晶構造パラメータをもとにして、RIETAN [67] を用いて Bi_2Se_3 高圧相 I- III の回折パターンを計算した。図 3.35 に、焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の実験結果と共にまとめた。実験結果は、いずれの高圧相の回折パターンとも一致しなかった。完全な一致は見られなかったが、II 相の回折パターンには類似点も見られた。II 相の回折パターンの最強ピーク位置は 32° 付近にあり、この裾の 32.6° の位置にもうひとつの強いピークが観測されている。焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ でも、観測された最強ピークの裾の 30.4° 付近に特徴的な強いピークが観測されている。なお、ここで参照した II 相の構造は、印加圧力が 14.5 GPa のときのものである。I 相から III 相までの最強ピーク位置の変化から推察すると、14.5 GPa よりも低圧下での測定によって、焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で得られた構造に近づく可能性が浮かんでくる。この推論を確かめるためには、圧力下での $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の

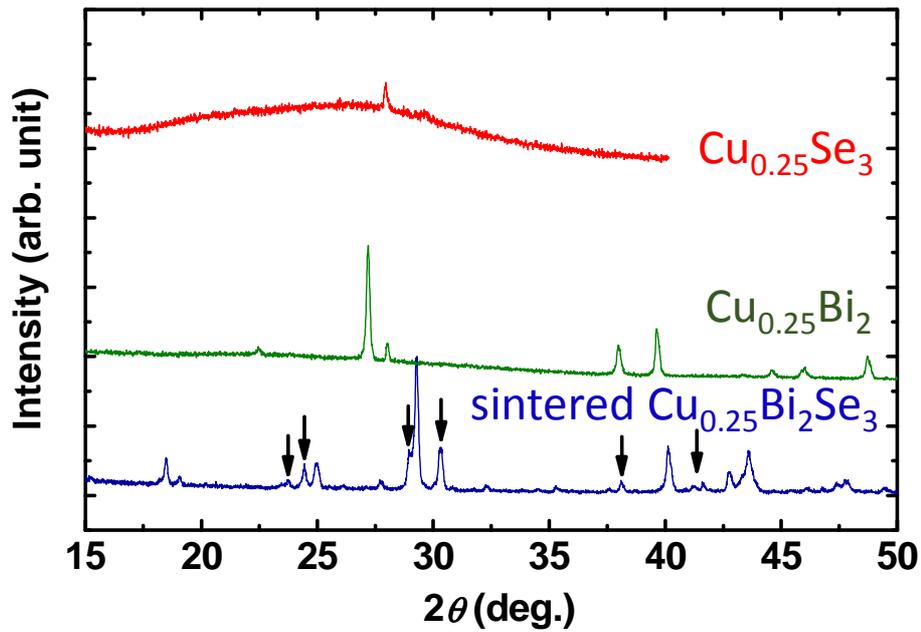


図 3.32: $\text{Cu}_{0.25}\text{Se}_3$ と $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2$ の XRD 結果。図中下側にプロットした「sintered $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 」は、図 3.29 で示したものと同一焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の XRD 結果。図中の矢印は、 Bi_2Se_3 の構造で指数付けできない回折ピーク位置を示す。

結晶構造解析が必要である。II 相は印加圧力によって結晶構造と超伝導転移温度が徐々に変化していくことは既に述べた通りであるが、転移温度はキャリア密度とも相関があるため、超伝導相との対応まで踏み込んで議論するためには、注意深い実験が要求される。

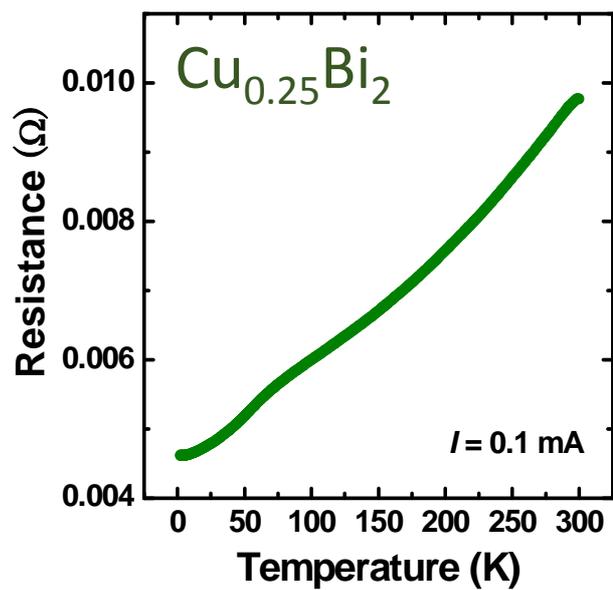


図 3.33: $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2$ の電気抵抗測定結果。

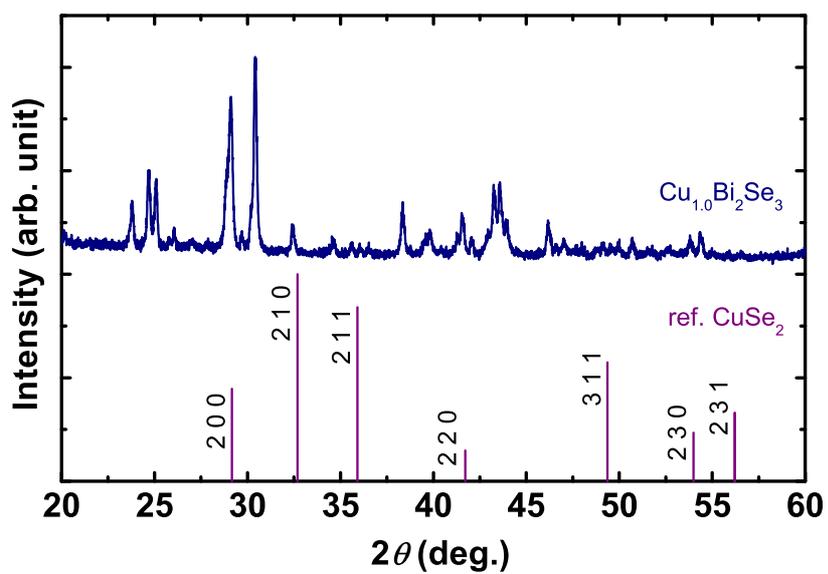


図 3.34: $\text{Cu}_{1.0}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の X 線回折結果と、 CuSe_2 の回折ピーク位置との比較。

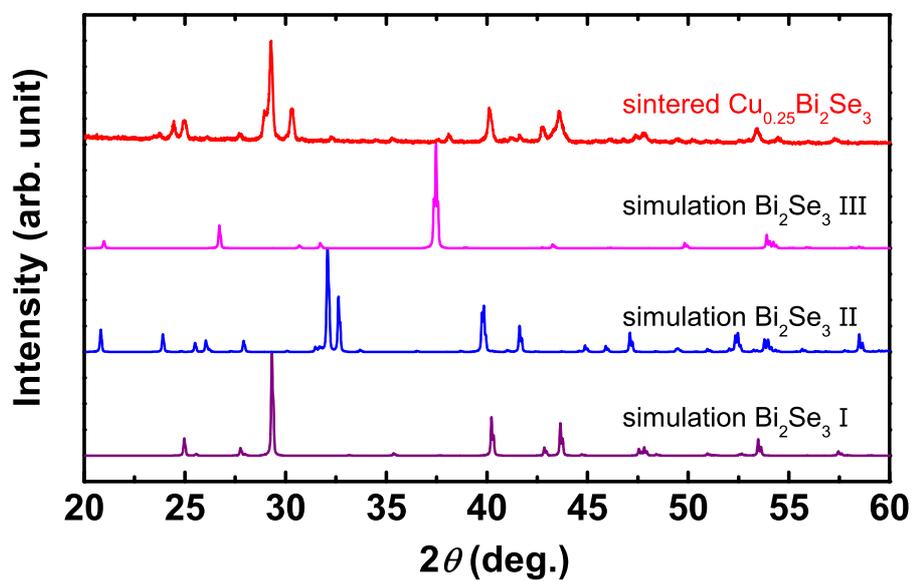


図 3.35: Bi_2Se_3 の高压 I 相、II 相、III 相の回折パターン計算結果と、焼結体 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の実験結果。シミュレーションに用いた結晶構造パラメータは [66] から引用した。高压相の印加圧はそれぞれ、I 相 (4.8 GPa)、II 相 (14.5 GPa)、III 相 (37.8 GPa)。

3.4 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のまとめ

キャリア密度と Cu の濃度 x の相関と超伝導との対応関係からの考察により、キャリアドーピングだけが超伝導発現の条件ではないと結論付けた。さらに、磁気抵抗の角度変化測定の結果からの考察により、Fermi 面の異方性はキャリア数に対応していると結論付けた。これら 2 つの結論から、Fermi 面の異方性の変化は超伝導発現の直接の原因ではないことが導かれる。このことを証明するためには、キャリア数が多く超伝導となる $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の試料について Fermi 面の異方性を測定する必要がある。

多結晶 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の実験から、クエンチのプロセスによって超伝導となる相が形成されている可能性が高いと考えられる。また、クエンチが超伝導発現のために必須であることから、超伝導の起源となっている相は非平衡な相であろうと考えられる。その非平衡な相が何であるかは、現時点では同定できていない。しかし、 $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2$ および $\text{Cu}_{0.25}\text{Se}_3$ では超伝導とならなかったことから、超伝導を生じている相は Bi、Se、Cu の 3 元系であると考えられる。

第4章 トポロジカル絶縁体 BiSbTeSe_2 の単結晶育成

4.1 バルク絶縁性の高いトポロジカル絶縁体試料の育成

トポロジカル絶縁体のヘリカルスピン電子状態を表面物性研究として制御し、実験できるようになることは新しい量子物性の研究領域の開拓に資するだけでなく、スピントロニクスなどの量子エレクトロニクスの分野の開拓に極めて重要であると考えられているが、現実には未だに実現されていない。その理由は、トポロジカル絶縁体として知られている物質を思い通り制御できないことにある。これは物質合成上の問題であり、これを解決することなしにはトポロジカル絶縁体の新しい領域は開けない。この章では、このような観点から再度トポロジカル絶縁体を物質科学・物質工学の観点から見直して、今後の研究の方向性を見出すことを試みた。

表面物性研究の中でも特に、序論でも記したように「トポロジカル絶縁体/超伝導体接合」の実験研究に適した試料の合成を目指した。具体的には、バルク絶縁性の高い BiSbTeSe_2 という物質に着目し、その物質の物性を評価した。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (BSTS) におけるバルクの価電子帯バンドと Dirac 点との位置関係は、組成によって制御できることが ARPES 測定により確かめられている [46]。これによれば $x = 1, y = 2$ の組成のときに Dirac 点はちょうどバンドギャップの中に現れ、Fermi 面もバンドギャップ中にかかる理想的な状況となることが示されている (図 4.1)。実際に BiSbTeSe_2 の組成において量子 Hall 効果が観測されており [47]、表面状態研究にとって有力物質であるといえる。しかしながら、 BiSbTeSe_2 を研究するにあたり、改めて実験的に解決すべき問題がふたつある。ひとつは育成方法の問題、もうひとつは表面状態の安定性についての問題である。

まず、育成方法の問題点として、BSTS はこれまで再現性良く結晶を育成することが困難であるという問題があった。BSTS は 4 元系であることもあり相図から反応経路を予測するのが困難であり、部位依存性が大きいことが知られている。そこでまず、再現性良くこの試料を育成するための育成条件を最適化することを目指した。

次に、表面状態の安定性についての問題点を述べる。一般に置換型の物質では、元素の占有率の違いが輸送特性に影響を及ぼす。例えば、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (BTS) の研究では、 $y = 2$ の組成のときには、表面にくる面が Te と Se の固溶体になることによって、結晶表面のポテンシャル分布に大きなムラができることが議論されていた [68]。BTS の結晶構造は、図 4.2 に示すように、 Bi_2Se_3 と同様の層状構造を取っている。Se と Te が入る位置は 2 種類ある。ひとつは 2 つの Bi 原子に挟まれた内側の Se(1) 席、もうひとつは外側の Se(2) 席で、こちらは van der Waals ギャップに面している。van der Waals ギャップの部分で劈開するため、劈開面は外側の Se(2) 席になる。Te と Se との比を変化させることによって、外側の Se(2) 席を占有する元素の割合が変化する。具体的には、図 4.2 のように、外側の Se(2) 席は、 Bi_2TeSe_2 のとき Te と Se が 50% ずつ占有し、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ のとき 100% が Te 原子となる。そうした議論の末、現在では BTS を用いた研究では、よりよい結晶性を確保するために、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の組

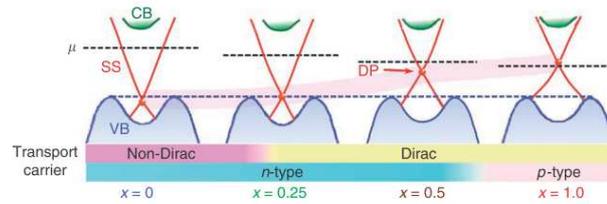


図 4.1: $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ の ARPES 測定の結果。本図は [46] より転載。組成は左から $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ($x = 0, y = 1.0$) $\text{Bi}_{1.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Te}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$ ($x = 0.25, y = 1.1$)、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ ($x = 0.5, y = 1.3$)、 BiSbTe_2 ($x = 1.0, y = 2$)。

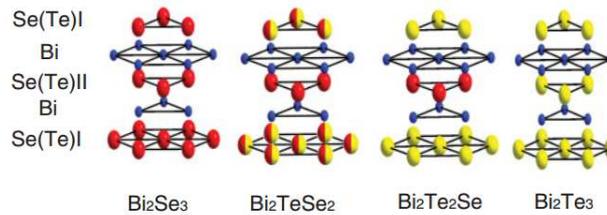


図 4.2: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ の結晶構造。図中の赤丸は Se、黄色丸は Te、青丸は Bi を表す。本図は [68] より転載。

成が最も多く用いられている。

先に述べたように BiSbTeSe_2 においては量子 Hall 効果が実験的に観測されている。量子 Hall 効果は良質な結晶でなければ観測することのできない現象である。そこで、改めて BiSbTeSe_2 の表面状態の安定性を実験的に調べる必要があると考えた。

BiSbTeSe_2 の単結晶を再現性良く育成するために、示差熱分析法 (DTA 法) によって反応過程を調べた。また、粉末中性子回折実験により結晶構造を解析することで、Te と Se の席占有率を決定することを目指した。単結晶回折ではなく、粉末回折を利用した理由は、試料全体の平均的なパラメータを求めることで、部位依存性による影響を減らすことである。また、中性子を用いた理由は、選択配向の影響を抑制することである。また、トポロジカル絶縁体としての特徴である Dirac コーンが現れることを確かめることと、 BiSbTeSe_2 のドーピングレベルを調べることを目的として、走査トンネル顕微鏡によるトンネル分光 (STS) のマッピング測定を試みた。以上の測定によって、 BiSbTeSe_2 の表面でのポテンシャル分布の乱れを評価し、表面状態の安定性を検証した。

4.2 実験方法

DTA 法の測定には、NETZSCH 社製 DTA404 を使用した。測定は Ar を流しながら行ったが、実際の育成条件下で融点を知るために、別途真空封入した試料についても測定を行った。

結晶構造は、粉末中性子回折データを Rietveld 法により解析した。0.407 g の単結晶試料を粉砕したものを、バナジウムキャピラリーに大気中で封管して、中性子回折用の試料とし、J-PARC に設置されている茨城県材料構造解析装置 [69] において測定した。Rietveld 解析には、Z-Rietveld[70] を利用した。解析の際の構造モデルは、 Bi_2Se_3 と同じである。席占有率の精密化の際には、各席を占有する原子の席占有率の和が 1 になるように制約を置

いた。

STS 測定によって、単結晶劈開面の局所電子状態密度を測定し、Dirac コーンの有無を確認した。 dI/dV スペクトルの結果から、Dirac 点と Fermi 面との位置関係を評価するために両者のエネルギー差 (E_D) を見積もり、スペクトルのマッピング測定によって、80 nm × 80 nm の領域における E_D のヒストグラムを作製した。なお、マッピング測定における測定点の間隔は 1.3 nm とした。作成されたヒストグラムの幅によってポテンシャルのゆらぎを評価した。

4.3 示差熱分析法 (DTA 法)

昇温過程での DTA の結果を図 4.3 に示す。図 4.3(a) に示したように、主に 2 つの発熱反応と、3 つの吸熱反応を観測した。625 °C 以上の温度では、ピークが観測されなかった。このことから、Bi、Sb、Te および Se を原料として合成するとき、625 °C までで化学反応が完了することがわかった。図 4.3(b) の 2 は、冷却過程での分析結果である。ここでは 519 °C と 547 °C において発熱ピークが観測された。冷却時での発熱ピークは、一般に結晶化温度であると考えられる。

一度冷却した試料を再度昇温し、融解したときの分析結果が図 4.3(b) の 3. である。こちらにも同様にふたつの融解反応に対応する吸熱ピーク 538 °C と 583 °C が観測された。冷却時と昇温時とでピーク位置にズレが生じるのは、過冷却による影響と考えられる。ふたつの結晶化反応が何の結晶化反応に対応しているかを調べるために、それぞれの温度 547 °C と 519 °C の直上、560 °C と 520 °C にて BiSbTeSe₂ のアニールを試みた。

ここで、560 °C でアニールした試料を No.1、520 °C でアニールした試料を No.2 とする。それぞれの試料の組成を EDX で分析した結果を表 4.1 に示す。No.1 の試料では Bi、Sb、Te、Se の各元素の存在が確認できた。しかし、Sb と Te の量が、仕込み値から期待される量と比較して低めに検出された。この原因についてははっきりとはわかっていないが、後の封管して合成した場合の結果を踏まえると、開放雰囲気下であったために蒸発してしまった可能性が考えられる。Sb と Te の欠損を補うため、No.2 での合成においては Sb と Te とを 10% 多めに仕込んだ。No.2 の試料表面には No.1 では見られなかった針状の結晶が析出した。析出した針状結晶の SEM 像を図 4.4(b) に示す。そこで、No.2 の試料ではバルク部分と針状結晶の部分とを分けて組成を分析した。No.1 のバルク結晶からは Bi、Sb、Te、Se の各元素がおよそ期待通り検出された。針状結晶からは Sb がほとんど検出されず、Bi と Se は BSTS の組成比から期待されるよりも過剰に検出された。この結果から、No.2 の試料では、BSTS とは異なる結晶が生じていることがわかった。

以上の結果から、ふたつの重要な事実を知ることができる。ひとつは、昇温過程において、反応し得るすべての化学反応が 625 °C までに完了していること。ふたつ目は、冷却過程において、二種類の結晶化反応がそれぞれ 547 °C と 519 °C で起こっていることである。そしてアニールの実験結果から、高温側の 547 °C のピークが目的物質の結晶化点である可能性が高いと考えられる。また、真空封入した試料では、冷却時に 619 °C でピークが観測された (図 4.5)。したがって、真空封入下では、619 °C が結晶化温度であると考えられる。なお、こちらの簡易 DTA 結果では、結晶化のピークは 1 つしか観測されなかった。この理由として、観測されたピークが非対称であることから、2 つのピークの重ね合わせであることが考えられる。また、DTA 測定では、Ar フロー 1 気圧雰囲気下で、0.5 グラム程度の試料を用いて分析していたのに対して、真空封入した試料は、真空雰囲気下で、かつ 3 グラ

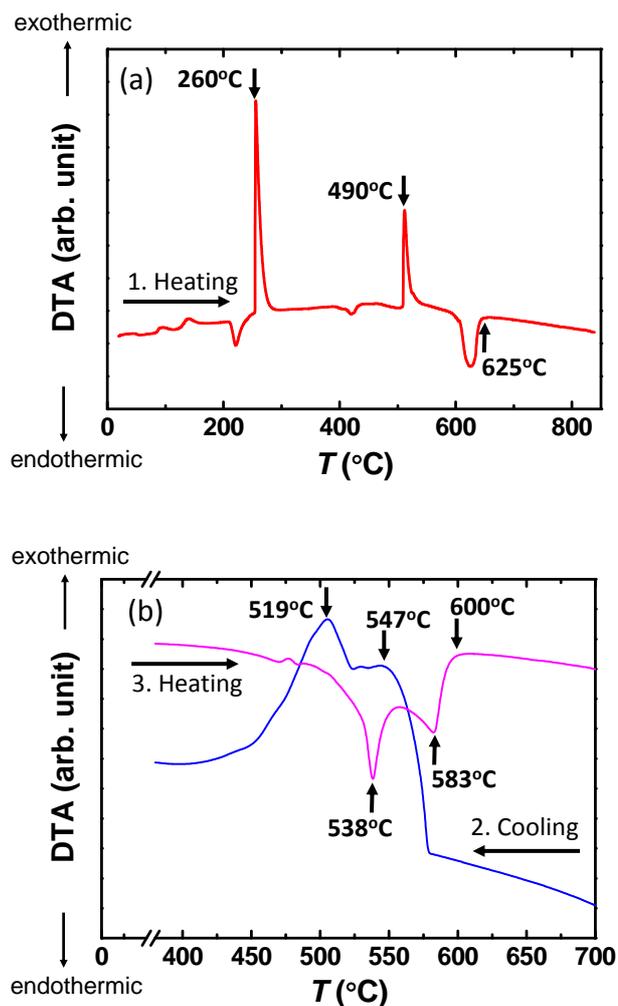


図 4.3: BiSbTeSe₂ についての示差熱分析 (DTA) の結果。いずれの図も、縦軸の上側が発熱を表す。(a) 昇温過程の図。昇温レートは 5°C/min。620°C において吸熱ピークを観測した。反応は 625°C で終息している。主な発熱反応は 260°C と 490°C で観測された。(b) 冷却過程 (青い実線) および、再昇温過程 (桃色の実線) の図。冷却過程において 519°C と 547°C とに 2 つの発熱ピークを観測した。合成された BiSbTeSe₂ を再度熔融させた場合、538°C と 583°C とに吸熱ピークを観測した。

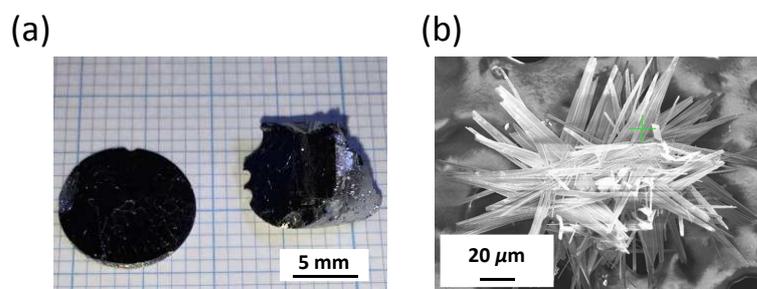


図 4.4: (a) 育成した BiSbTeSe₂ の単結晶 (No.3) の写真。写真のように直径 1 cm 程度の均一な劈開面を得た。(b) No.2 の試料上に析出した針状結晶の SEM 像。

ムと多めに仕込んでいるなど分析条件が異なることも一因と考えられる。いずれにしても、最初の結晶化温度が619℃であることは確かめられた。

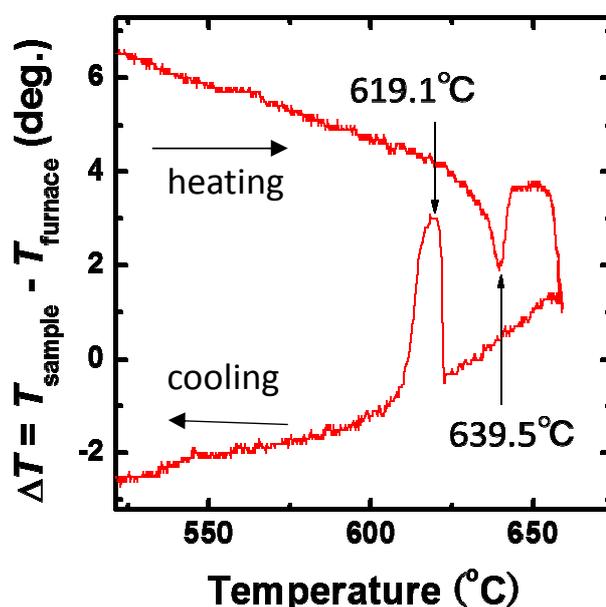


図 4.5: 真空封入した試料の簡易示差熱分析結果。温度はふたつの熱電対で炉内の温度と試料の温度をそれぞれ測定し、それらの差を取ることで簡易的に示差熱を測定した。昇温速度は4℃/minで、冷却速度は1℃/minとした。

4.4 結晶育成と評価

育成温度を決定するにあたり、特にふたつの点に気を遣った。第一に、カルコゲン元素は蒸発しやすいため、なるべく低温で反応させること。第二に、2つの反応があること。高温の反応を促進することが単相を得るために有利であると考えられるため、結晶化温度と考えられる温度よりも少し高い温度でアニールし、単相の核生成を促した。これらを踏まえて実際に最適化した温度シーケンスを次に示す。

1. 室温から一気に655℃まで昇温
2. 655℃にて2時間保持
3. 620℃にて12時間保持
4. 室温まで炉冷

原料は、Bi(99.9999%)、Sb(99.9999%)、Te(99.9999%)、Se(99.9999%)のショットを使用し、秤量前に表面をBiにはKOH溶液、Sbには水、TeにはHCl溶液、Seにはエタノールを用いて洗浄した。これらの原料を比がBi:Sb:Te:Se = 1:1.1:1.1:2となるように秤量し、径12mmの石英管の中に入れて、真空下で封管した。封管した試料は、上記の温度シーケンスを用いて加熱した。この方法で育成した単結晶をNo.3とする。表4.1に、No.3の組成分析結果を示した。表の組成はBiのモル比を1として規格化している。No.3の試料で

表 4.1: EDX による単結晶 BiSbTeSe_2 の組成分析の結果。

sample	nominal composition	Bi	Sb	Te	Se
No.1 (DTA, bulk)	BiSbTeSe_2	1	0.79	0.53	1.28
No.2 (DTA, bulk)	$\text{BiSb}_{1.1}\text{Te}_{1.1}\text{Se}_2$	1	0.97	0.96	1.63
No.2 (DTA, whisker)	$\text{BiSb}_{1.1}\text{Te}_{1.1}\text{Se}_2$	2	0.02	0.57	3.55
No.3 (single crystal)	$\text{BiSb}_{1.1}\text{Te}_{1.1}\text{Se}_2$	1	0.96	1.04	1.95

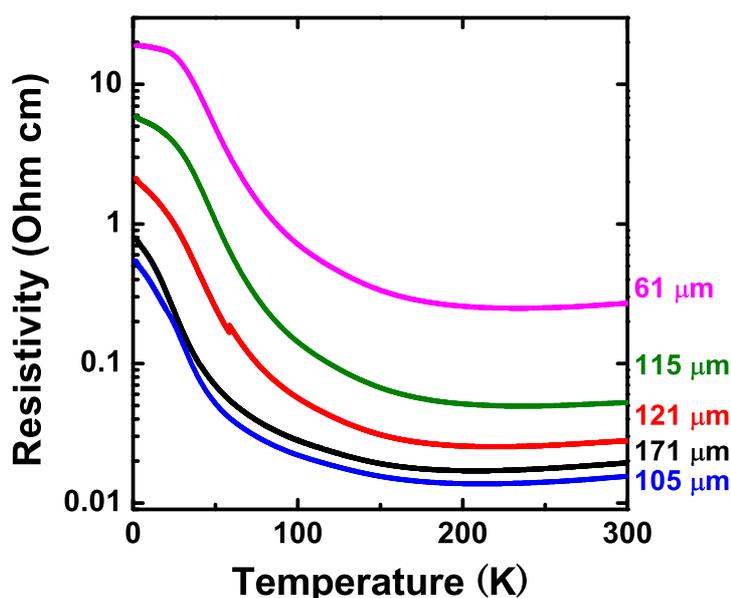


図 4.6: BSTS の電気抵抗の温度依存性。縦軸は抵抗率を log でプロットしたもの。図の右側に記した長さは、各試料の厚さを意味する。

は、 $\text{Bi} : \text{Sb} : \text{Te} : \text{Se} = 1 : 0.96 : 1.04 : 1.95$ であることが示された。これは、期待している組成比 $1 : 1 : 1 : 2$ にほぼ等しい。

以下の測定では、No. 3 の単結晶のバッチから、中央部分を切り出したものを測定した。図 4.4(a) に、実際に劈開した単結晶の写真を示す。劈開した単結晶片をさらに矩形に切り出し、5 つの測定試料を用意した。図 4.6 は、切り出した 5 つの試料の電気抵抗の温度依存性の結果をまとめたものである。図の右側に、各試料の厚さをそれぞれのデータに対応させて記した。図のように、測定した全ての試料において、低温に冷却するにつれて抵抗が増大していく半導体的な振る舞いが観測された。ただし、試料によってその絶対値には大きな違いが見られた。この原因としては、試料の部位依存性の問題がある。この試料の部位依存性については今後の課題である。

表 4.2: BiSbTeSe₂ の Rietveld 解析の解析結果。占有率 g 、原子座標 z および原子変位パラメータ B の値は Rietveld 解析によって精密化してある。表中の値は精密化後の値。空間群は $R\bar{3}m$ (No.166)。格子定数 $a = 4.16789(1)$ Å、 $c = 29.5004(2)$ Å。 $R_{wp} = 11.90\%$ 。

Site	Multiplicity	Wyckoff	g	x	y	z	$B/\text{Å}^2$
Bi	6	c	0.50(1)	0	0	0.39706(3)	0.79 (2)
Sb	6	c	0.50(1)	0	0	0.39706(3)	0.79 (2)
Se(1)	6	c	1	0	0	0	0.63 (2)
Te(1)	6	c	0	0	0	0	0.63 (2)
Se(2)	3	a	0.50(1)	0	0	0.21440(2)	1.14 (2)
Te(2)	3	a	0.50(1)	0	0	0.21440(2)	1.14 (2)

4.5 中性子回折

Rietveld 解析の結果を図 4.7 と表 4.2 に示す。すべてのピークを BiSbTeSe₂ のモデルで指数付けすることができたが、 $1\ 0\ \bar{5}$ 反射など、一部の強度の強い Bragg 反射において、残差が大きくなった。席占有率の精密化の際に、 $g_{\text{Se}(1)}$ が 1 以上、 $g_{\text{Te}(1)}$ が 0 以下となったため、 $g_{\text{Se}(1)} = 1$ 、 $g_{\text{Te}(1)} = 0$ と固定した。この処理が妥当かどうかを検証するため、 $g_{\text{Se}(1)}$ が変化するとき回折パターンがどのように変化していくかを計算した。図 4.8 がシミュレーションの結果である。図のように、 $g_{\text{Se}(1)}$ が 1 より小さくなれば現れてくる Bragg 反射である $1\ 0\ \bar{2}$ 、 $1\ 0\ \bar{1}\bar{2}$ が、実験では観測されなかった。よって、 $g_{\text{Se}(1)} = 1$ と固定することは適当であると判断した。一方、 $g_{\text{Se}(1)}$ を精密化すると、0.50(1) となった。したがって、内側の Se(1) 席は Se 原子が 100% 占有しているのに対し、外側の Se(2) の席は Se 原子と Te 原子とが 50% ずつ占有していることを意味する。

Rietveld 解析によって決定された原子位置から計算した主要な原子間距離と結合角を表 4.3 に示す。Bi₂Se₃ のデータと原子間距離を比較すると、BiSbTeSe₂ では内側の Se(1) と Bi との距離が縮んでいるのに対して、外側の Se(2) と Bi の距離は伸び、2 つの原子間距離の差が BiSbTeSe₂ の方が小さくなっている。

また、八面体の中心にある Bi 原子と周囲の Se とが作る角度は、Bi₂Se₃ のときに比べて、BiSbTeSe₂ ではより 90° に近づき、Bi と Se/Te が形成する八面体の歪みが小さくなっている。

4.6 STM

図 4.9(a)(b) は、BiSbTeSe₂ 劈開面の STM 像を示す。図のように、原子レベルの分解能で像が得られた。白い部分と黒い部分とが観測されたが、これのどちらが Se でどちらが Te なのかはここでは判断できない。Bi₂Se₃ で観測されているような三角形の欠陥は観察されなかった。測定領域内の各点における STS 測定の結果をすべて平均化した dI/dV スペクトルが、図 4.9(c) である。このスペクトルを微分した d^2I/dV^2 も同じ図中に示した。 d^2I/dV^2 の結果から、-38 mV と 251 meV に dI/dV スペクトルの変曲点が観測された。これは、これらの点の前後で、新たな状態が存在していることを示している。先行研究の ARPES 測定の結果を踏まえれば [46]、これらの点はバルクの伝導帯 (BCB)、バルクの価電子帯 (BVB)

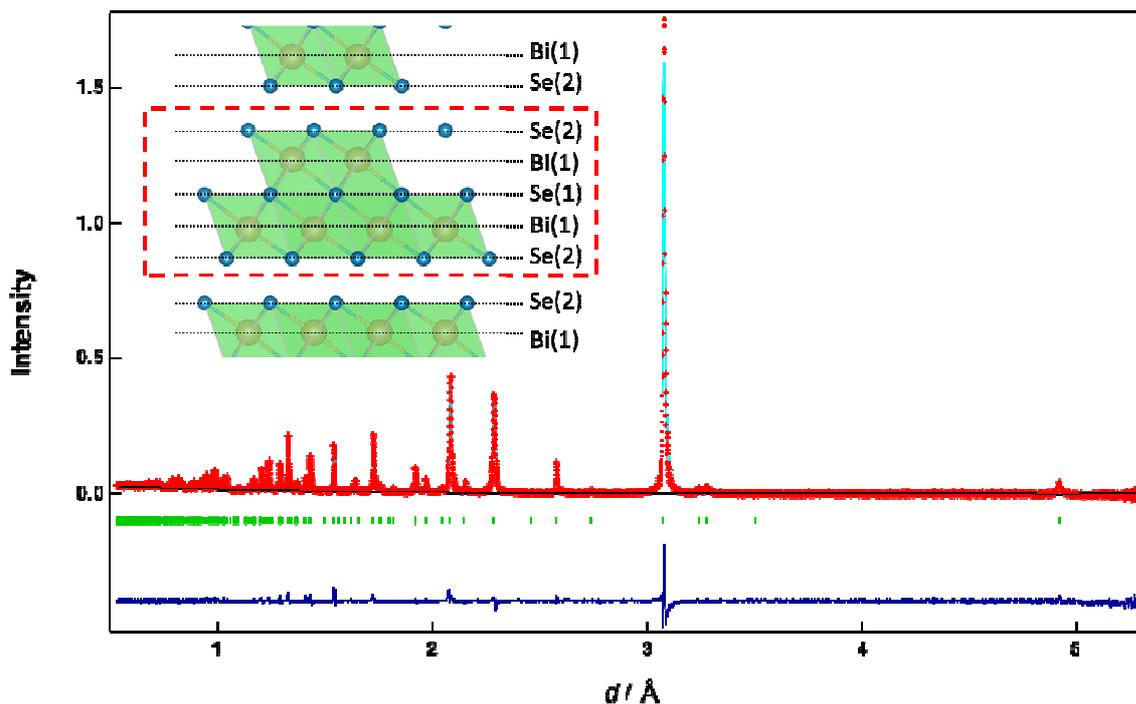


図 4.7: BiSbTeSe₂ の Rietveld 解析パターン。測定点 (赤+印), 計算強度 (水色の実線), 回折ピーク位置 (緑の縦線), 残差 (青の実線)。インセット: 単位層 (quintuple layer) 構造。

表 4.3: BiSbTeSe₂ と Bi₂Se₃ の原子間距離と結合角。Bi₂Se₃ のデータは第 3 章で示した放射光 X 線回折により得られたもの。(表 3.2 のデータを利用。)

	BiSbTeSe ₂	Bi ₂ Se ₃
distance / Å		
Bi,Sb-Se(1)	3.0536(6)	3.07069(1)
Bi,Sb-Se(2),Te(2)	2.9057(6)	2.85747(1)
Se(1)-Se(1)Se(2),Te(2)-Se(2),Te(2)	4.16789(1)	4.13935(1)
Se(1)-Se(2),Te(2)	4.2545(5)	4.23367(1)
Se(2),Te(2)-Se(2),Te(2)	3.7043(7)	3.49985(1)
angle / °		
Se(1)-Bi,Sb-Se(1)	86.07(4)	84.75(4)
Se(2),Te(2)-Bi,Sb-Se(2),Te(2)	91.08(5)	91.07(5)
Se(1)-Bi,Sb-Se(2),Te(2)	91.65(6)	92.82(6)

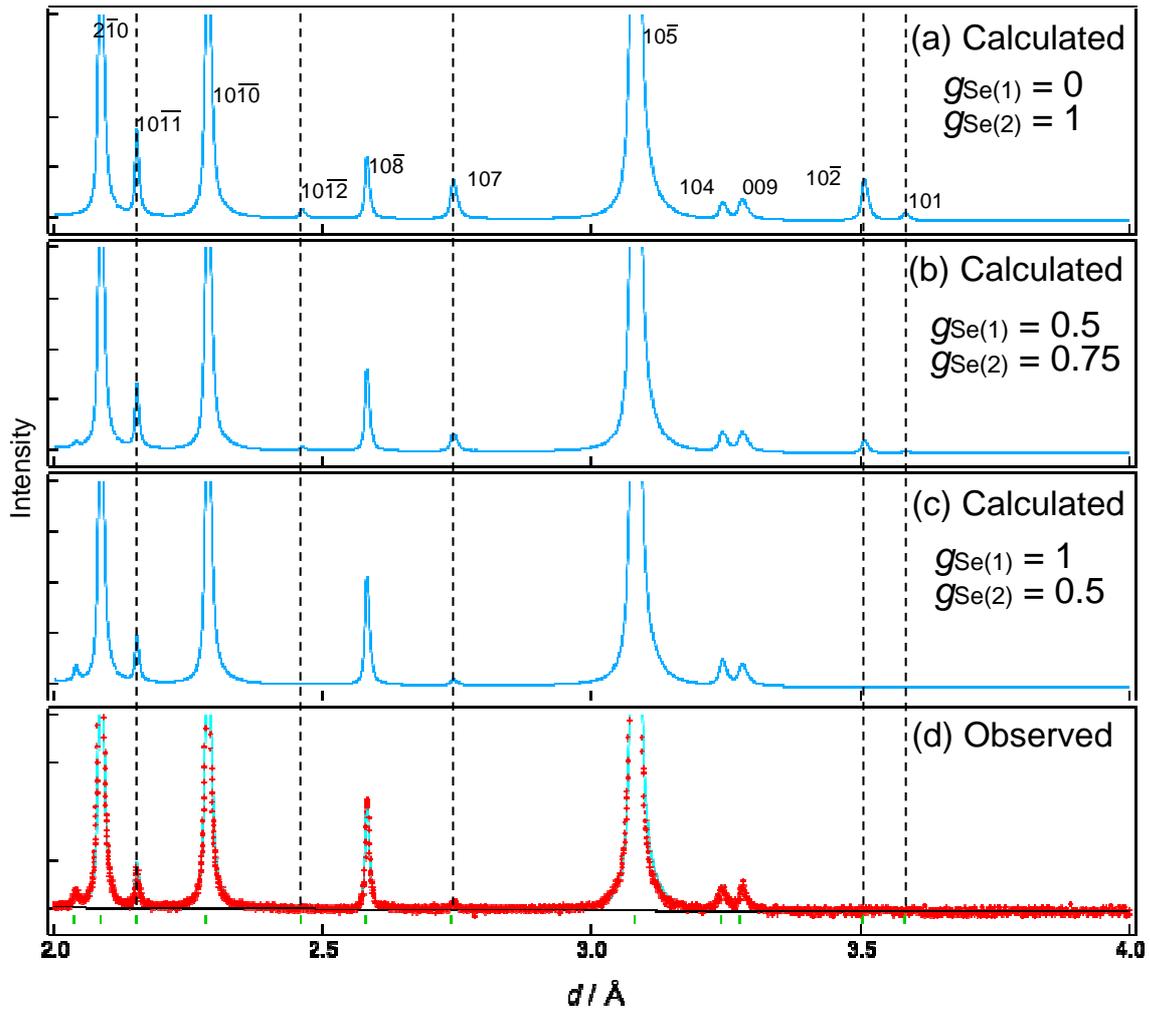


図 4.8: (a), (b), (c) BiSbTeSe₂ の中性子回折の計算強度。Se(1) および Se(2) 席を占める Se 原子の占有率をそれぞれ $g_{\text{Se}(1)}$ 、 $g_{\text{Se}(2)}$ として、占有率を考えてその強度を計算した。(d) 実験結果。破線は Se と Te の占有率に強く依存する特徴的な Bragg 反射の位置を示す。

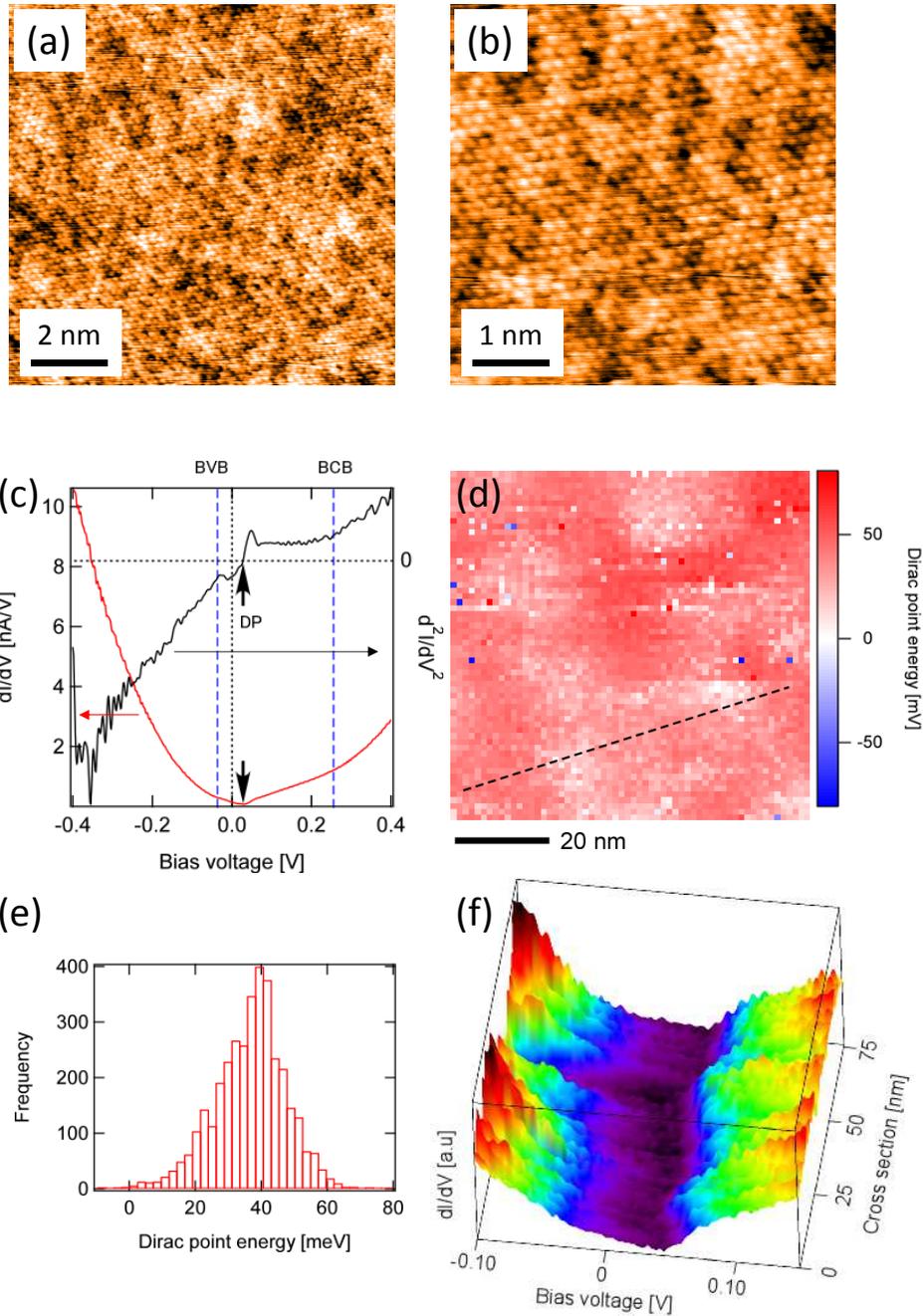


図 4.9: (a),(b) BiSbTeSe₂ 劈開面の STM 像。測定領域はそれぞれ 10×10 nm および 5×5 nm。バイアス電圧は 0.6 V。トンネル電流は 200 pA。(c) 測定領域全体で平均化した dI/dV 伝導度スペクトル、およびその微分 d^2I/dV^2 。図中の BCB は bulk conduction band (バルクの伝導帯)、BVB は bulk valence band (バルクの価電子帯) を表す。DP は Dirac 点。(d) E_D の空間分布。 E_D は Fermi エネルギーから DP までのエネルギー。(e) 図 (d) から作成した E_D のヒストグラム。(f) 図 (d) の点線に沿った線上での dI/dV スペクトル。ポテンシャルの上下はあるが、Dirac コーンは常に同様の形状のまま全域に存在している。

に対応付けられる。すなわち、-38 meV から 251 meV の間はバンドギャップに相当し、その大きさは 289 meV である。これは、ARPES 結果 (~ 300 meV) とも矛盾しない [46]。さらに、 dI/dV スペクトルから、バンドギャップと見られるエネルギー領域にも状態密度が存在することが確認できる。これは、ARPES 結果を踏まえれば Dirac コーンに対応する状態であると考えることができる。 $dI/dV = 0$ となる点を Dirac 点 (DP) とみなした (図 4.9(c))。さらに、ゼロバイアスのエネルギー、すなわち Fermi エネルギーから DP のエネルギーまでの差を Dirac エネルギー E_D と定義した。図 4.9(d) は、 E_D の空間分布を測定した結果である。図の赤色の領域は p 型ドープ領域に、青色の領域は n 型ドープ領域にそれぞれ対応する。この結果から、今回育成した試料は全域に渡り p 型ドープになっていることが確かめられた。表面ポテンシャルの揺らぎを評価するために、 E_D のヒストグラムを作成した (図 4.9(e))。 E_D の平均値は +36 meV であり、その分布は裾の幅でおよそ 0 ~ +60 meV の範囲に収まり、標準偏差は 12.3 meV となった。これにより、表面全体が p 型にドープされていることが確かめられた。表面状態の安定性を評価するために、 dI/dV スペクトル形状の部位依存性を調べた。図 4.9(f) は、図 4.9(d) 上の破線に沿って測定した dI/dV スペクトルの部位依存性を図示したものである。図のように、測定したポテンシャルに上下はあるが、Dirac コーンそのものの形状に関しては部位によらず同様な Dirac コーン型の形状をしていることがわかった。

4.7 考察

中性子線を用いた回折実験の結果、 BiSbTeSe_2 の結晶構造を解析することに成功した。その結果、5 層構造 (quintuple layer) の最も外側にある Se(2) 層 (Se(2)) に Te と Se の両者がそれぞれ 50% と 50% の比で存在することが実験的に確かめられた。これを踏まえた上で STS マッピングの結果を見ると、表面状態の Dirac コーン型のバンド形状は Bi_2Se_3 の場合が大きく変化していないことがわかった。このことから、最表面にある原子が Se であっても Te であっても、Dirac コーンの存在自体には影響を与えないことが示された。 E_D のヒストグラムの標準偏差を別の試料と比較すると、 Bi_2Se_3 の MBE 薄膜試料において 38 meV [71]、 n 型の BSTS で 15 meV [72] であることが先行研究で報告されている。結晶構造の中に元素置換が表面状態に与える影響をポテンシャルの揺らぎから評価すると、他の系と同じオーダーで揺らいでいることがわかった。この結果は、元素置換が表面状態を著しく乱すという予測には反する。

また、今回の結果で、劈開直後の試料では p 型になっていることが確かめられた。接合デバイスを作製する過程で、スコッチテープ法による劈開でナノ切片を作製する必要がある。劈開によって Se が欠損し、試料にキャリアをドープしてしまうことが起こりうる。しかし、 BiSbTeSe_2 ではもともと p 型のため、劈開によって Se 欠損して電子ドープが起こるのであればむしろ理想的な状態へと近づくことが期待される。この問題を踏まえると、 BiSbTeSe_2 のようにもとのドーピングレベルが p 型であることは、接合の実験にとって有利であると言える。

第5章 総括

テトラジマイト型 Bi 系トポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 および BiSbTeSe_2 の単結晶について、主に結晶構造・輸送特性を評価した。本研究において、特に $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導についてと、 BiSbTeSe_2 の表面状態について着目して実験を行った。本研究で得られた成果を以下に示す。

トポロジカル超伝導体候補物質 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$

1. 結晶構造解析と、Hall 効果測定の結果から、 $x < 0.11$ においては Cu は層間にインターカレートすることによって、キャリアドーピングしているが、 $0.11 < x$ においては、Cu はインターカレート以外の結晶中の別の位置に入り始めることがわかった。
2. キャリア密度と超伝導相図との対応から、キャリアが $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ にまでドーピングされていても超伝導とならない場合を見出した。このことは、キャリアドーピングだけでは超伝導の発現を説明できないことを意味する。
3. 量子振動の角度変化測定から、Fermi 面の異方性を見積もった。Cu を添加した試料であっても、キャリア密度によっては 2 次元に発散せず、3 次元的な Fermi 面を有していることを確かめた。Fermi 面の異方性は格子定数の変化には影響されず、キャリア密度に比例して増大することが示唆される。
4. 焼結体での実験によって、超伝導試料を得るための新たな合成経路を発見した。超伝導発現には、急冷が本質的に重要であり、超伝導相は非平衡な相であると考えられる。ただし、 CuSe_2 などの 2 元系不純物相による超伝導ではないと考えられる。

バルク絶縁性の高いトポロジカル絶縁体 BiSbTeSe_2

1. 示差熱分析法によって、 BiSbTeSe_2 の反応過程を調べたことで、再現性良く試料を育成するための指針を得た。実際に、試料の最適な育成条件を見出した。
2. 中性子回折と結晶構造解析によって、Se と Te の席占有率を求めることができた。劈開面となる外側の Se の席は、Se と Te の混晶を形成していることを確かめた。
3. STM による実験によって、表面状態の乱れが Bi_2Se_3 など他のトポロジカル絶縁体試料と同程度であることを確かめた。
4. 今回育成した試料では、Fermi エネルギーがバンドギャップに入っていることを確かめた。p 型ドーピングである点を考慮すると、接合作製に適した試料だと考えられる。

論文リスト

- (1) P. Das, Y. Suzuki, M. Tachiki, and K. Kadowaki, “ Spin-triplet vortex state in the topological superconductor $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ” , Physical Review B **83**, 220513-(1-4) (R), (2011).
- (2) Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, N. Xu, P. Zhang, P. Richard, H. Ding, Y. Suzuki, P. Das, K. Kadowaki and T. Takahashi, “ Evolution of electronic structure upon Cu doping in the topological insulator Bi_2Se_3 ” , Physical Review B **85**, 125111-(1-5), (2012).
- (3) P. Das, Y. Suzuki, M. Tachiki and K. Kadowaki, ” Pairing Symmetry and Magnetic Relaxation in Topological Superconductor $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ” , Journal of Physics: Conference Series **400**, 022013 (2012).
- (4) L. Galletti, S. Charpentier, F. Tafuri, D. Massarotti, R. Arpaia, P. Lucignano, A. Tagliacozzo, T. Bauch, Y. Suzuki, K. Kadowaki, and F. Lombardi, “ Josephson Effect in Al/ Bi_2Se_3 /Al Coplanar Hybrid Devices ” , Physica C **503**, 162-165 (2014).
- (5) L. Galletti, S. Charpentier, M. Iavarone, P. Lucignano, D. Massarotti, R. Arpaia, Y. Suzuki, K. Kadowaki, T. Bauch, A. Tagliacozzo F. Tafuri and F. Lombardi, “ Influence of Topological Edge States on the Properties of Al/ Bi_2Se_3 /Al Hybrid Josephson Devices ” , Physical Review B **89**, 134512 (2014).
- (6) 茂筑高士, 土屋佳則, 鈴木悠介, 藤井宏樹, 松下能孝, 坂田修身, 田中雅彦, 勝矢良雄, 「Cu をドーピングしたトポロジカル絶縁体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造」 SPring-8 利用研究成果集, 3, No.1, 17-19, (2015).

謝辞

本研究を行うにあたってご協力頂いた方々に、この章をお借りして感謝の意を表します。本研究を進めるにあたり、実験の具体的な進め方や研究をする上での心構えなど懇切丁寧にご指導下さった指導教員である門脇和男教授に心より感謝致します。テーマ選びから研究の方向性、実験方法まで、私の自主性を尊重して博士論文研究では本当に自由に研究させて頂きました。研究を最適に進めるために考え得るありとあらゆる実験を実際に遂行することができたのは、門脇先生のご指導があつてのことであり、お陰でこうして本論文にも様々な切り口から得た実験結果を載せることができました。

柏木隆成先生には実験結果について日常的に議論して頂き、また実験で困った際には本当に多くの場面で助けて頂きました。本博士論文をまとめる際にも、論文の構成について議論して頂いたり、文章の書き方など基本的な部分のご指導も頂きました。

南英俊先生には、研究に対する厳しい指摘や、的確なアドバイスを何度も頂きました。電気炉を自作した際や、電気化学合成の実験など、困ったときには実際に部品や道具を貸して下さり、幾度となく助けて頂きました。

茂筑高士先生には、博士前期課程の頃から多大なるご指導を賜りました。特に結晶構造解析について多くの事を教えて頂きました。本論文中での放射光を利用した実験は先生のご協力無しには成し得なかった実験です。SPring-8での実験の際には、土屋佳則博士、松下能孝博士にお世話になりました。松下博士には試料育成の技術についても有意義な議論をして下さいました。中性子回折実験の際には、石垣徹先生、星川晃範先生にご協力頂きました。

重川秀実教授には、共同研究としてSTMによる実験をさせて頂きました。BiSbTeSe₂の章は重川研究室で測定されたSTM結果のお陰でとても有意義なものになりました。また、実際のSTM測定の際には、吉田昭二先生、細見友香氏のご協力を賜りました。吉田先生には、STMの実験を遂行して頂いただけでなく、共同研究の方向性についての議論をして頂いたり、結果の解析・考察についてもお世話になりました。

黒田眞司教授には、研究内容に関して議論して頂きました。トポロジカル絶縁体について議論して頂いて、考察を深めることができました。

強磁場中での抵抗測定に際しては、東京大学物性研究所の金道研究室にご協力頂きました。共同利用を快く受け入れて下さった金道浩一教授には感謝申し上げます。実際の実験の際には、近藤晃弘先生に強磁場中での抵抗測定に関する多くの事を教えて頂きました。また、角度依存性測定用のプローブも作製して頂きました。

組成分析に際して、EPMAの装置は筑波大学研究基盤総合センターの装置をお借りしました。EPMA分析の際には分析部門の茅野尚子博士にお世話になりました。

本研究は、つくばナノテク拠点産学独連携人材育成プログラム（オナーズプログラム）の助成を受けました。オナーズプログラムの中では、専門の異なる先生方から研究内容について議論して頂いたり、実験させて頂いたりしました。吉崎亮三先生には、連携コーディネーターとして、研究の進捗状況を逐一気に掛けて下さり、厳しいご指摘を含め有意義な

ご意見を多く頂きました。太田憲雄先生には、実験結果に対する異なる視点からのご指摘や、研究の方向性についてのアドバイスを頂きました。田中秋広先生、井下猛先生には、理論家の観点から鋭いご指摘を頂き、考察を深める上で有意義な議論をして下さいました。井上純一先生には、トポロジカル絶縁体に関する専門的な知識をご教授頂き、実験結果に対する客観的なコメントを多く頂きました。大毛利健治先生には、接合試料の作製にあたり、多くのアドバイスを頂きました。また実際に実験が進むように MANA ファウンドリを紹介して下さいました。微細加工技術を用いた実験では、物質・材料研究機構の MANA ファウンドリの方々にお世話になりました。大井暁彦博士、大木知子氏は微細加工について議論を進めて下さっただけでなく、試作サンプルやアドレス基板などを請け負って作製して下さいました。お陰で微細加工を利用したデバイス作製の実験を進めることが可能になっただけでなく、デバイス化を見据えた材料研究の視点も養うことができ、第4章に記した BiSbTeSe_2 に関する研究の着想に繋がりました。また、オナーズプログラムの助成により、フランスの NEEL 研究所へ留学する機会を頂きました。 BiSbTeSe_2 の章での示差熱分析を利用した結晶育成の実験は、NEEL 研究所で遂行した研究になります。NEEL 研究所の Nano グループのメンバーには、本論文中には載せることのできなかった研究も含めて多くの実験をさせて頂きました。特に、Nano グループの研究室に受け入れて下さった Hervé Courtois 教授と、実際に研究指導をして下さった Benjamin Sacépé 博士に感謝致します。NEEL 研への留学にあたっては、同プログラムの浅川潔先生に大変お世話になりました。オナーズプログラムでは事務の方も含め多くの方々のご協力を頂きました。

また、本研究は、JSPS 科研費 25・1195 の助成を受けたものです。

本研究を進める上で、門脇・柏木研究室の先輩、同期、後輩にはあらゆる面でお世話になりました。特に、同期の北村健郎くんには、4年生から博士課程までの6年間、実験や研究に関する議論に留まらず、私生活についても多くの場面で助けてもらいました。また、良き競争相手となってくれたおかげで、常に刺激を受けながら研究生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

最後になりましたが、これまでの学生生活を応援してくれた家族に、深く感謝致します。

参考文献

- [1] S.-C. Zhang, International Journal of Modern Physics B **06**, 25–58, (1992).
- [2] S. Murakami, N. Nagaosa, and S.-C. Zhang, Physical Review Letters **93**, 156804 (2004).
- [3] C. L. Kane and E. J. Mele, Physical Review Letters **95**, 146802 (2005).
- [4] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, Science **314**, 1757 (2006).
- [5] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, Science **318**, 766 (2007).
- [6] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Science **325**, 178 (2009).
- [7] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W W Ludwig. Physical Review B **78**, 195125 (2008).
- [8] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, AIP Conference Proceedings **1134**, 10 (2009).
- [9] A. Altland and M. R Zirnbauer, Physical Review B **55**, 1142 (1997).
- [10] M. Sato and S. Fujimoto, Physical Review Letters **105**, 217001 (2010).
- [11] S. Murakawa, Y. Tamura, Y. Wada, M. Wasai, M. Saitoh, Y. Aoki, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, M. Yamamoto, S. Higashitani, and K. Nagai, Physical Review Letters **103**, 3 (2009).
- [12] L. Fu and E. Berg, Physical Review Letters **105**, 097001 (2010).
- [13] A. P. Schnyder, S. Ryu, and A. W W Ludwig, Physical Review Letters **102**, 196804 (2009).
- [14] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Nature Physics **5**, 438 (2009).
- [15] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, a. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, Nature Physics **5**, 398 (2009).
- [16] Frank Wilczek, Nature Physics **5**, 614 (2009).
- [17] S. D. Sarma, M. Freedman, and C. Nayak, Physical Review Letters **94**, 166802 (2005).

- [18] L. Fu and C. L. Kane, *Physical Review Letters* **100**, 096407 (2008).
- [19] Y. S. Hor, a. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Physical Review Letters* **104**, 057001 (2010).
- [20] L. A. Wray, S.-Y. Xu, Y. Xia, Y. S. Hor, D. Qian, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature Physics* **6**, 855 (2010).
- [21] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, and Y. Ando, *Physical Review Letters* **106**, 127004 (2011).
- [22] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, S. Wada, S. Kuwabata, and Y. Ando, *Physical Review B* **84**, 054513 (2011).
- [23] R. Kondo, T. Yoshinaka, Y. Imai, and A. Maeda, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 063702 (2013).
- [24] J. A. Schneeloch, R. D. Zhong, Z. J. Xu, G. D. Gu, and J. M. Tranquada. *Physical Review B* **91**, 144506 (2015).
- [25] Y. Ando and L. Fu, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **6**, 361 (2015).
- [26] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando, *Physical Review Letters* **107** (2011).
- [27] N. Levy, T. Zhang, J. Ha, F. Sharifi, A. A. Talin, Y. Kuk, and J. A. Stroscio, *Physical Review Letters* **110**, 117001 (2013).
- [28] T. Mizushima, A. Yamakage, M. Sato, and Y. Tanaka, *Physical Review B* **90**, 184516, (2014).
- [29] K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, and G.-qing Zheng, *arXiv: 1512.07086* (2015).
- [30] C. Mann, D. West, I. Miotkowski, Y. P. Chen, S. Zhang, and C.-K. Shih, *Physical Review B* **89**, 155312 (2014).
- [31] T. Shirasawa, M. Sugiki, T. Hirahara, M. Aitani, T. Shirai, S. Hasegawa, and T. Takahashi. *Physical Review B* **89**, 195311 (2014).
- [32] Z. Liu, X. Yao, J. Shao, M. Zuo, L. Pi, S. Tan, C. Zhang, and Y. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **137**, 10512 (2015).
- [33] Shruti, V. K. Maurya, P. Neha, P. Srivastava, and S. Patnaik, *Physical Review B*, **92**, 020506 (2015).
- [34] M. Neupane, Y. Ishida, R. Sankar, J.-X. Zhu, D.l S. Sanchez, I. Belopolski, S.-Y. Xu, N. Alidoust, S. Shin, F. Chou, M. Z. Hasan, and T. Durakiewicz, *arXiv:1511.00278* (2015).
- [35] C. Q. Han, H. Li, W. J. Chen, F. Zhu, M.-Y. Yao, Z. J. Li, M. Wang, B. F. Gao, D. D. Guan, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, and J.-F. Jia, *Applied Physics Letters*, **107**, 171602 (2015).

- [36] Y. Qiu, K. N. Sanders, J. Dai, J. E Medvedeva, W. Wu, P. Ghaemi, T. Vojta, and Y. S. Hor, arXiv:1512.03519 (2015).
- [37] Z. Wang, A. A. Taskin, T. Froelich, M. Braden, and Y. Ando, arXiv:1601.02877 (2016).
- [38] B. Sacépé, J. B. Oostinga, J. Li, A. Ubaldini, N. J.G. Couto, E. Giannini, and A. F. Morpurgo, *Nature Communications* **2**, 575 (2011).
- [39] F. Yang, Y. Ding, F. Qu, J. Shen, J. Chen, Z. Wei, Z. Ji, G. Liu, J. Fan, C. Yang, T. Xiang, and L. Lu, *Physical Review B* **85**, 104508 (2012).
- [40] L. Galletti, S. Charpentier, M. Iavarone, P. Lucignano, D. Massarotti, R. Arpaia, Y. Suzuki, K. Kadowaki, T. Bauch, A. Tagliacozzo, F. Tafuri, and F. Lombardi, *Physical Review B* **89**, 134512 (2014).
- [41] Y. S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. Hasan, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Physical Review B* **79**, 195208 (2009).
- [42] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Physical Review B* **82**, 241306 (2010).
- [43] S. K. Kushwaha, Q. D. Gibson, J. Xiong, I. Pletikosic, A. P. Weber, and A. V. Fedorov, arXiv:1508.03655 (2015).
- [44] S. K. Kushwaha, I. Pletikosić, T. Liang, A. Gyenis, S. H. Lapidus, Y. Tian, H. Zhao, K. S. Burch, H. Ji, A. V. Fedorov, A. Yazdani, N. P. Ong, T. Valla, and R. J. Cava, *Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, 160 (2015).
- [45] Zhi Ren, A. A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Physical Review B* **84**, 165311 (2011).
- [46] T. Arakane, T. Sato, S. Souma, K. Kosaka, K. Nakayama, M. Komatsu, T. Takahashi, Z. Ren, K. Segawa, and Y. Ando, *Nature Communications* **3**, 636 (2012).
- [47] Y. Xu, I. Miotkowski, C. Liu, J. Tian, H. Nam, N. Alidoust, J. Hu, C.-K. Shih, M. Z. Hasan, and Y. P. Chen, *Nature Physics* **10**, 956 (2014).
- [48] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [49] Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, N. Xu, P. Zhang, P. Richard, H. Ding, Y. Suzuki, P. Das, K. Kadowaki, and T. Takahashi, *Physical Review B* **85**, 125111 (2012).
- [50] H. Zhang and H. Sato, *Physical Review Letter* **70**, 1697 (1993).
- [51] H. Köhler, *Solid State Communications*, **13**, 1585 (1973).
- [52] G. R. Hyde, H. A. Beale, I. L. Spain, and J. A. Woollam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **35**, 1719 (1974).
- [53] K. Eto, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando, *Physical Review B* **81**, 195309 (2010).

- [54] J. G. Analytis, R. D. McDonald, S. C. Riggs, J.-H. Chu, G. S. Boebinger, and I. R. Fisher, *Nature Physics* **6**, 960 (2010).
- [55] J. G. Analytis, J.-H. Chu, Y. Chen, F. Corredor, R. D. McDonald, Z. X. Shen, and I. R. Fisher, *Physical Review B* **81**, 205407 (2010).
- [56] M. Petrushevsky, E. Lahoud, A. Ron, E. Maniv, I. Diamant, I. Neder, S. Wiedmann, V. K. Guduru, F. Chiappini, U. Zeitler, J. C. Maan, K. Chashka, A. Kanigel, and Y. Dagan, *Physical Review B* **86**, 045131 (2012).
- [57] C. Martin, V. Craciun, K. H. Miller, B. Uzakbaliyly, S. Buvaev, H. Berger, A. F. Hebard, and D. B. Tanner, *Physical Review B* **87**, 201201 (2013).
- [58] Ben J. Lawson, Y. S. Hor, and L. Li, *Physical Review Letters* **109**, 226406 (2012).
- [59] B. J. Lawson, G. Li, F. Yu, T. Asaba, C. Tinsman, T. Gao, W. Wang, Y. S. Hor, and L. Li, *Physical Review B* **90**, 195141 (2014).
- [60] E. Lahoud, E. Maniv, M. S. Petrushevsky, M. Naamneh, A. Ribak, S. Wiedmann, L. Petaccia, Z. Salman, K. B. Chashka, Y. Dagan, and A. Kanigel, *Physical Review B* **88**, 195107 (2013).
- [61] Y. Sugama, T. Hayashi, H. Nakagawa, N. Miura, and V. A. Kulbachnskii, *Physica B: Condensed Matter* **298**, 531 (2001).
- [62] F. N. Guseinov, K. N. Babanly, I. I. Aliev, and M. B. Babanly, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **57**, 100 (2012).
- [63] G. Krill, P. Panissod, M. F. Lapierre, F. Gautier, C. Robert, and M. N. Eddine, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **9**, 1521 (1976).
- [64] K. Kirshenbaum, P. S. Syers, A. P. Hope, N. P. Butch, J. R. Jeffries, S. T. Weir, J. J. Hamlin, M. B. Maple, Y. K. Vohra, and J. Paglione, *Physical Review Letters* **111** 087001, (2013).
- [65] R. Vilaplana, D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, F. J. Manjón, J. González, A. Segura, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, E. Pérez-González, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjose, C. Drasar, and V. Kucek, *Physical Review B*, **84**, 184110 (2011).
- [66] J. Zhao, H. Liu, L. Ehm, D. Dong, Z. Chen, and G. Gu, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 125602 (2013).
- [67] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenomena* **130**, 15 (2007).
- [68] S. Jia, H. Ji, E. Climent-Pascual, M. K. Fuccillo, M. E. Charles, Jun Xiong, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Physical Review B* **84**, 235206 (2011).
- [69] T. Ishigaki, A. Hoshikawa, M. Yonemura, T. Morishima, T. Kamiyama, R. Oishi, K. Aizawa, T. Sakuma, Y. Tomota, M. Arai, M. Hayashi, K. Ebata, Y. Takano, K. Komatsuzaki, H. Asano, Y. Takano, and T. Kasao, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **600** 189 (2009).

- [70] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, and T. Kamiyama, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **600** 94 (2009).
- [71] M.L. Teague, H. Chu, F.-X. Xiu, L. He, K.-L. Wang, and N.-C. Yeh, Solid State Communications **152**, 747 (2012).
- [72] S. Kim, S. Yoshizawa, Y. Ishida, K. Eto, K. Segawa, Y. Ando, S. Shin, and F. Komori, Physical Review Letters **112**, 136802 (2014).
- [73] 村上修一, 平原徹, 松田巖, 日本物理学会誌, No.11, **65**, 840 (2010).
- [74] 佐藤昌利, 日本物理学会誌, No.5, **69**, 297 (2014).
- [75] 山影相, 矢田圭司, 佐藤昌利, 田仲由喜夫, 日本物理学会誌, No.5, **70**, 356 (2015).
- [76] 白澤徹郎, 高橋敏男, 日本物理学会誌, No.9, **70**, 713 (2015).
- [77] 笠 真生, 古崎昭, 固体物理, No.11, **45**, 731 (2010).
- [78] 古崎昭, 表面科学, No.4, **32**, 209 (2011).