

トポロジカル超伝導体  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の単結晶試料作製

瀬川 耕司 / 大阪大学 産業科学研究所 准教授

トポロジカル絶縁体をベースとした超伝導体である  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は 2009 年に Princeton 大学の Cava 教授のグループによって発見され、プレプリントサーバーに投稿されたことによりそれ以来さかんに研究されている [1]。この系はトポロジカル絶縁体として知られる  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [2] に Cu をインターカレートした系で、ドーブされたトポロジカル絶縁体と言ってよい。キャリアドーブされてもこの系のトポロジカルに非自明な価電子バンドはその構造を保つことが明らかになっており [3]、この系が時間反転対称性を保ったトポロジカル超伝導体であると期待されていた [4]。

私の所属する安藤研究室ではこの  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  という物質の単結晶について、これまでで最高の超伝導特性を示す試料作製の方法を確立し、様々な成果をあげることができた [5-7]。ここでは単結晶試料の作製法に焦点をあて、ふだん発表では触れない当時の経緯も含めて紹介したい。

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は発見時の発表では Melt-growth 法によって単結晶が作製されていた。この手法は  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  等と同じものであり、調和熔融する化合物に適用される至って単純なものである。酸素と反応させないため石英管への封入が必要となることが面倒ではあるが、一連の化合物の融点はだいたい  $800^\circ\text{C}$  以下と低く、石英管と試料との反応を考えなくてよいため、封入する石英管そのものを先の尖った形のるつぼと見立てて結晶を成長させることができる。また、電気炉内に自然につく温度勾配を使った成長ができるため、特殊な設備は全く必要としない。

しかし、そうしてできた  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の単結晶であるが、帯磁率で超伝導による反磁性を観測することに成功はしたものの信号は小さいものとどまり、電気抵抗の消失を当研究室で観測することは当時全くできなかった。原因として考えられることは 2 つあり、1 つは試料の超伝導そのものが弱いこと、そしてもう 1 つは試料が空気中で劣化することである。後者につい

ては最初の論文 [1] でも指摘されていたので簡易型グローブバッグを用いて端子付けを行ったが電気抵抗の消失はおろか超伝導転移に伴う抵抗率の減少さえ観測することができなかった。

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  における Cu は周期的な結晶格子の一部となるよりは van der Waals ギャップをもつ層状化合物である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の層間に半ば孤立して存在すると考えられている。このことを、Cu が「インターカレート (intercalate) される」と表現するが、Melt-growth 法ではすべての Cu がインターカレートされるわけではなく、その一部は結晶内の Bi を置換してしまうと考えられる。Cu は +1 価あるいは +2 価であるのに対し Bi は基本的に +3 価であるため、この Cu-Bi 相互置換は n 型キャリアを減少させ、また結晶構造の乱れを増やしてしまう可能性がある。それに対し、電気化学的手法により Cu インターカレーションを  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  単結晶に対して付加的に行うことによって相互置換の問題を解決し、より良い超伝導特性を示す試料を得られると期待してわれわれは電気化学的手法による試料作製を試みた。そのセットアップの概念図を [図 1](#) に示す。

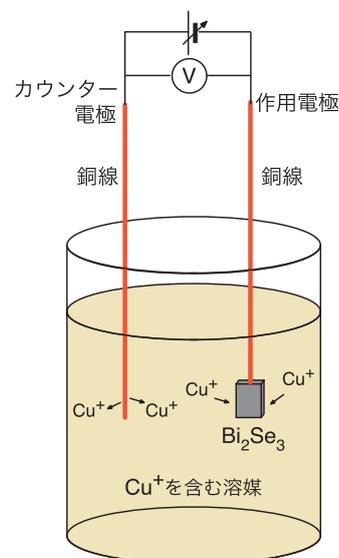


図 1: Cu インターカレーション用電気化学セットアップの概念図

当研究室では高温超伝導銅酸化物研究のために電気化学的な酸素注入を試みたことがあり、その名残で手製の電気化学のセットアップが残っていたことは幸運であった。電気化学には電解液が必要で、最初は硫酸銅水溶液を用いて試料作製を試みたが超伝導を観測することはできなかった。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  が空気中で劣化して超伝導を示さなくなる理由として空気中の酸素か水のいずれかとの反応によるものが考えられるが、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の超伝導体を作製するには水を排除する必要があることがこの結果から示唆された。よって次に我々は、試料作製のプロセスから水を徹底的に排除するために可能な限りすべての作業をグローブボックス内で行うことに決めた。具体的には、電気化学専用グローブボックスを購入し、それに端子を導入することによりグローブボックス内で同時に最大6個の試料について電気化学インターカレートを行うことができる装置を立ち上げた。溶媒には水を使えないのでアセトニトリルを使用し、純度 99.99% のヨウ化銅 (CuI) を飽和するまで溶解させた [6]。

ここまでして作製した  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  はめでたく超伝導を…とりたいところだが、期待に反して試料はまたしても超伝導を示さなかった。試料の質量はインターカレート後に問題なく増えており、表面にめっきされてしまった形跡もないため、最後の手段として試料をアニールすることを試みた。そのアニールが成功し、こうしてやっと、超伝導を示す試料が電気化学的に合成できたのである。

**幸**いなことに一連の試料では比較的大きな反磁性磁化率が観測され、そこから見積もられる超伝導体積分率は 40% を超えるところまで到達した。次の課題は電気抵抗消失の観測であったが、別のグローブボックスを購入して端子付け作業もすべてその中で行った。その結果、比較的容易に電気抵抗の消失を観測することができた (図 2)。ただし、電気化学的手法による単結晶においてもアニールは行っているため

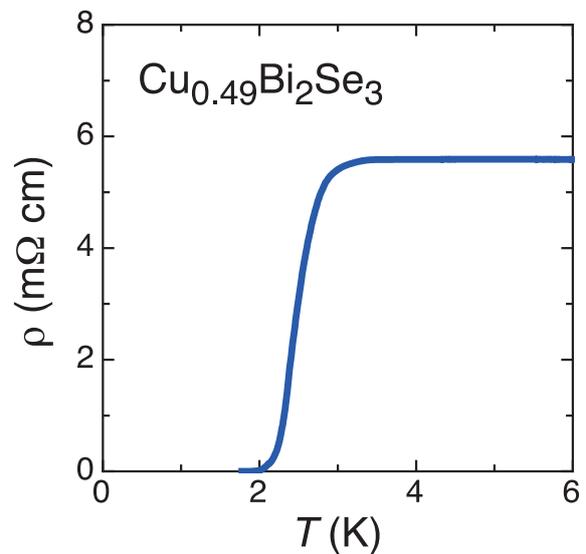


図 2 : 最初に電気抵抗消失を観測した結果。x が大きい組成は乱れが多く常伝導状態の抵抗率が高い。

Cu-Bi の相互置換が完全に抑えられるわけではなく、乱れを減少させることができたわけではない。この手法で超伝導特性を改良できた原因は正確にはわかっていないが、Melt-growth 法に比べればより多くの Cu が効果的にインターカレートされている可能性は高いと考えられる。ちなみに Melt-growth 法で作製した単結晶でもアニールによって超伝導特性を改善することができるが、当研究室で実験した限り電気化学的手法によるものには遠く及ばない。

上述したように反磁性や電気抵抗の消失で試料の基礎的特性は確かめられたが、一連の試料における最初の特筆すべき成果は超伝導転移による異常が比熱で観測できたことであった。もともとこの  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  はキャリア濃度が  $10^{20}(\text{cm}^{-3})$  台と小さいものであるため、電子比熱の寄与が小さい。そのため、ゼロ磁場下での比熱から磁場で超伝導を抑制した場合の比熱を差し引くことにより、ようやく比熱の温度依存性に飛びを観測することができた (図 3)。この事実から、この系にお

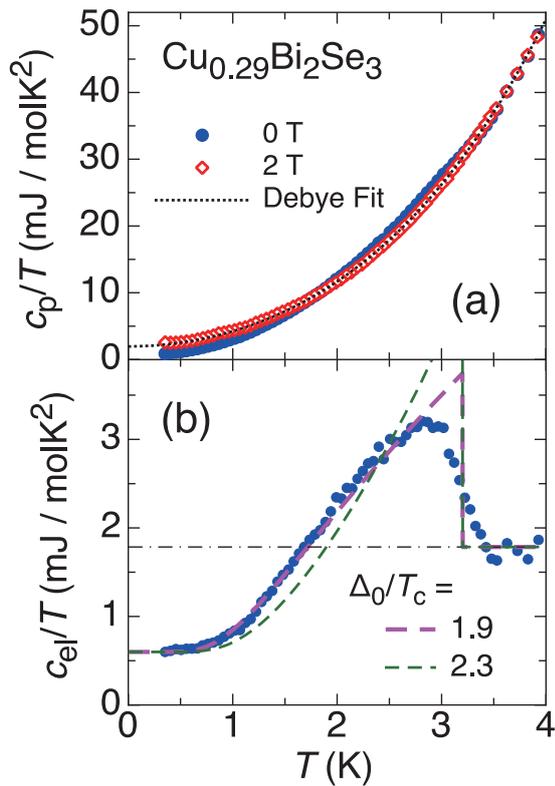


図3:  $\text{Cu}_{0.29}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  における比熱の温度依存性。(b) はゼロ磁場における比熱から磁場中のそれを差し引いた電子の寄与を示す。点線は強結合BCSによるフィッティングの結果である。

ける超伝導がバルクによるものであることがようやく明らかになった。また、比熱の温度依存性から超伝導ギャップはフルギャップであることが示唆され、この物質がトポロジカル超伝導体であることと矛盾しない結果であった [5]。

その後、これらの試料を用いてソフトポイントコンタクト実験を行ったところゼロバイアスコンダクタンスピークが観測され、この系がトポロジカル超伝導体であると結論することができた [7]。NMR 測定や光電子分光実験も共同研究によって現在進行中であり、超伝導ギャップについてさらなる知見が得られる等の成果が今後も期待される。

本研究はクリーナー・マルクス (M. Kriener)、任之 (Zhi Ren)、佐々木聡、安藤陽一の各氏との共同研究である。

- [1] Y.S. Hor *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 104, 057001 (2010).
- [2] H. Zhang *et al.*, *Nature Physics* 5, 438 (2009).
- [3] L. A. Wray *et al.*, *Nature Physics* 6, 855 (2010).
- [4] L. Fu and E. Berg, *Phys. Rev. Lett.* 105, 097001 (2010).
- [5] M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 106, 127004 (2011).
- [6] M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando *et al.*, *Phys. Rev. B* 84, 054513 (2011).
- [7] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 107, 217001 (2011).

## 著者紹介



### せがわ・こうじ

1971年東京都生まれ。94年京都大学理学部卒業、96年京都大学大学院理学系研究科修士課程修了。05年博士(理学)。(財)電力中央研究所主任研究員などを経て2008年から現職。専門は単結晶作製と輸送特性の測定。